

**OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA CATIONICA A PARTIR DEL
BAGAZO DE LA CAÑA DE AZÚCAR Y TEÑIDAS CON COLORANTE REACTIVO
ANIONICO PARA LA APLICACIÓN TEXTIL**

ANDRÉS FELIPE OCHICA LARROTA

Código No. 201012609

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS
PROGRAMA DE QUÍMICA
TUNJA
2015**

**OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA CATIONICA A PARTIR DEL
BAGAZO DE LA CAÑA DE AZÚCAR Y TEÑIDAS CON COLORANTE REACTIVO
ANIONICO PARA LA APLICACIÓN TEXTIL**

Trabajo de grado para optar al título de
QUÍMICO

Presentado por:

ANDRES FELIPE OCHICA LARROTA

Código No. 201012609

Director:

Dr. Efrén de Jesús Muñoz Prieto

Codirector:

Dr. Edwin Yesid Gómez Pachón

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS
PROGRAMA DE QUÍMICA
TUNJA
2015**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Director

Codirector

Estudiante

Jurado

Jurado

Tunja, Agosto 21 de 2015

DEDICATORIA

A Dios por darme la salud, la fortaleza, la estabilidad y la vida.

A mis padres Carlos Arturo y María Luisa porque con esfuerzo, dedicación y amor me han fortalecido y ayudado a salir adelante en un camino de profesionalismo y aprendizaje.

A mis abuelos Carlos, María Luisa, Campo Elías y María Leticia, ya que con su sabiduría y experiencia me han guiado hacia la persona que soy y seré en un futuro.

A mi hermano que ha sido apoyo incondicional, porque con él hemos salido adelante en las buenas y malas circunstancias.

A todos mis familiares, por sus buenos deseos y apoyo durante toda mi carrera universitaria.

A mis Profesores, y en especial al Dr. Efrén Muñoz y el Dr. Edwin Gómez que me han guiado en el camino de la investigación y he aprendido bastante de ellos.

A mis amigos, por las risas, las tristezas, los parciales, los trabajos y por la perseverancia que nos ha llevado a ser profesionales.

AGRADECIMIENTOS

A mi Director de proyecto el Doctor Efrén de Jesús Muñoz Prieto, gracias a él es posible este proyecto, gracias por sus enseñanzas y guía durante todo mi proceso de formación.

Al codirector de proyecto el Doctor Edwin Gómez que desarrolló el prototipo del Electrohilado, además su ayuda, colaboración, esfuerzo, dedicación, paciencia, fue fundamental en todo el proyecto.

Al Doctor Ricardo Vera Graziano, por su participación en el presente trabajo de investigación, y al grupo de polímeros de la UNAM, por crear lazos investigativos con la UPTC.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales-IIM por los innumerables análisis realizados allí como fueron SEM, DRX, TGA y DSC eso nos fortalece mucho como unión en la investigación.

Al semillero de investigación Desarrollo y Aplicación de Nuevos materiales, por brindarme el apoyo en el proyecto, para el desarrollo de este libro.

Al semillero Química y Tecnología de Alimentos, por el préstamo del microondas esencial en la síntesis de Acetato de Celulosa, sin ellos no hubiese avanzado.

Al semillero de Catálisis, gran colaboración en los análisis de infrarrojo, los compañeros del grupo y los profesores fueron importantes en todo el proyecto, apoyándonos, fortaleciéndonos mutuamente en el ámbito del aprendizaje.

Al Servicio Nacional de Aprendizaje SENA, al laboratorio de análisis del centro de Manufactura en Textiles y Cuero, y en especial al tutor Juan Soriano, con él se llevó a cabo el análisis de color y fijación del producto final, indispensables en el ámbito de la aplicación que tiene el desarrollo de fibras.

Al Instituto para la Investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INCITEMA), y en especial al profesional Carlos Mauricio Moreno por su ayuda en los análisis de algunas membranas de nanofibras terminadas en las técnicas DSC, TGA y SEM.

A mi UPTC que me ha otorgado la enseñanza, los profesores, los amigos, los colegas, los compañeros, ha sido una experiencia que ha cambiado mi vida y a todas las personas que colaboraron directa e indirectamente en el desarrollo de esta investigación.

Al apoyo financiero brindado por la dirección de investigaciones (DIN-UPTC), a través del proyecto de investigación código SGI 1534.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL TRABAJO	16
1.1 Planteamiento del problema	16
1.2 Formulación del problema.....	17
1.3 Delimitación del problema	17
1.4 Justificación.....	17
1.5 Objetivos	19
1.5.1 Objetivo General	19
1.5.2 Objetivos Específicos	19
2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	20
2.1. Marco teórico	20
2.1.1. Bagazo de la Caña de Azúcar (BCA).....	20
2.1.1.1. Celulosa	22
2.1.1.2. Hemicelulosa	24
2.1.1.3. Lignina.....	24
2.1.2. Electrohilado	25
2.1.3. Colorantes Reactivos	28
2.1.4. La modificación química de la fibra antes de teñir	29
2.1.5. Medición de Color CIE-L*a*b*C*h*	30
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	36
3.1. Materiales	36
3.2. Purificación de la celulosa.....	36
3.3. Acetilación de la celulosa.....	36
3.4. Electrohilado	37
3.5. Desacetilación	37
3.6. Cationización.....	37
3.7. Adición de Colorante Reactivo	37
3.8. Caracterización.....	39
3.8.1. Determinación del grado de Sustitución (DS).....	39
3.8.2. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	39
3.8.3. Microscopia de barrido electrónico (SEM)	40

3.8.4.	Difracción de Rayos X (DRX)	40
3.8.5.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	40
3.8.6.	Análisis termogravimétrico (TGA)	40
4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	42
4.1.	Grado de sustitución.....	42
4.2.	Bandas atribuidas a los Espectros de Infrarrojo	42
4.3.	Análisis de Morfología y Diámetros	44
4.4.	Cristalinidad	48
4.5.	Análisis Termogravimétrico.....	50
4.6.	Análisis de las transiciones de calor en DSC	51
4.7.	Medición de Color.....	52
4.8.	Fijación de color según Norma NTC-786	53
CONCLUSIONES		55
RECOMENDACIONES		56
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS		57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Porcentaje de la biomasa residual de caña panelera por departamento	21
Figura 2. Toneladas de productos agrícolas de los municipios de Boyacá en la HRS	21
Figura 3. Estructura Simplificada de la celulosa	22
Figura 4. Estructura simplificada de la hemicelulosa.....	24
Figura 5. Precursores fenil-propano (izquierda) y modelo de estructura de la lignina (derecha)	25
Figura 6. Equipo de electrohilado UPTC	26
Figura 7. Equipo de electrohilado y parámetros alterables	28
Figura 8. Cono de Taylor	28
Figura 9. Reacción de acetilación de Celulosa	32
Figura 10. Síntesis de Acetato de Celulosa por irradiación de microondas, R representa a H o Ac	33
Figura 11. Mecanismo de acetilación de celulosa usando yodo como un catalizador representado por (A) y (B)	33
Figura 12. Reacciones de CHPTAC mostrando cationización de celulosa	34
Figura 13. Diagrama de flujo de la metodología.....	38
Figura 14. Estructura del Colorante Negro Reactivo	39
Figura 15. Espectro de infrarrojo de Celulosa desde la purificación hasta el textil final con tinte.	43
Figura 16. Micrografías en SEM de las nanofibras a diferentes tratamientos tomadas en el IIM-UNAM. Tratamiento 1 (A y B), tratamiento 2 (C y D), tratamiento 3 (E y F), tratamiento 4 tomadas en el INCITEMA-UPTC (G y H).....	45
Figura 17. Morfología y características de los tratamientos 1 al 4.....	47
Figura 18. Máximos y Mínimos de los tratamientos diámetro en nanómetros (nm).....	48
Figura 19. DRX NAC y DRX NCR	50
Figura 20. Termogramas de NAC y NCT	50
Figura 21. DSC de NAC y NCT.....	51
Figura 22. Medición de color en el software EasyMatch QC	53
Figura 23. Prueba de fijación de color.....	53
Figura 24. SEM de NCT con sal (a) y NCT sin sal (b)	54

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Potencial energético de Boyacá para biomasa residual.....	20
Tabla 2. Composición Básica del Bagazo	21
Tabla 3. Solubilidad de acetatos de celulosa de diferentes grados de sustitución [37].	23
Tabla 4. Constante dieléctrica de algunos disolventes	27
Tabla 5. Tratamientos de Electrohilado.....	37
Tabla 6. Resumen de grupos funcionales de los espectros de FTIR.	44
Tabla 7. Resultados diámetros de los tratamientos	44
Tabla 8. Diámetro y porcentaje de porosidad de los tratamientos.....	46
Tabla 9. Resultados DRX de NAC.....	49
Tabla 10. Resultados DRX de NCR.....	49
Tabla 11. Medición de Color escala CIE L*a*b*	52
Tabla 12. Fijación de color según norma NTC-786.....	53

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Determinación Porcentaje de grupos acetilo	39
Ecuación 2. Fórmula para determinar el grado de sustitución.	39

LISTA DE ABREVIATURAS

Bagazo de la caña de Azúcar	BCA
Acetato de Celulosa	AC
Acetato de Celulosa del Bagazo de la caña de azúcar	AC BCA
Bagazo purificado	BP
Nanofibras de Acetato de Celulosa	NAC
Nanofibras de Celulosa Regenerada	NCR
Nanofibras de Celulosa Cationizada	NCC
Nanofibras de Celulosa con Tinte	NCT
Ácido Acético	AAc
Anhídrido Acético	AA
N,N-DimetilFormamida	DMFA
Acetona	Ac
Etanol	EtOH
Voltaje	V
Grado de Sustitución	DS
Micrografía electrónica de Barrido	SEM
Difracción de Rayos X	DRX
Espectroscopia Infrarroja	FTIR
Calorimetría diferencial de Barrido	DSC
Análisis Termogravimétrico	TGA
Unidades Arbitrarias	U.A.
Hectárea	Ha
Universidad Nacional Autónoma de México	UNAM
Instituto de Investigación en Materiales	IIM
cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio	CHPTAC
Hoya del Rio Suárez	HRS

Resumen

La celulosa es uno de los polímeros naturales más antiguos; es un recurso renovable, biodegradable, y puede ser derivatizado para producir diferentes productos útiles. El electrohilado, una técnica para la fabricación de nanofibras, ha demostrado interés y atención en los últimos años debido a su versatilidad y potencial para aplicaciones en diversos campos como la biomedicina, ingeniería de tejidos, filtración, entre otros. Este estudio tiene como objeto obtener nanofibras de celulosa cationica a partir del bagazo de la caña de azúcar por medio de la técnica de electrohilado, modificando algunas variables de procesamiento como: voltaje, distancia aguja-colector y velocidad de flujo del inyector.

Para lograr estos objetivos, inicialmente la celulosa fue obtenida a partir del bagazo de caña de azúcar de plantaciones locales en Moniquira-Boyacá, se modificó para convertirla mediante irradiación por microondas en acetato de celulosa que tiene propiedades para electrohilarse, posteriormente las nanofibras se desacetilaron y cationizaron, para producir nanofibras funcionales a las cuales se le agrego colorante reactivo negro. Las fibras obtenidas se caracterizaron mediante análisis instrumentales como espectroscopia infrarrojo (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), medición de color y fijación en seco. Como resultado se obtuvieron fibras de celulosa de diámetro promedio 261 nm, atractivas propiedades tales como: resistencia a la alta temperatura, porosidad, afinidad a los colorantes reactivos, fijación de color, cristalinidad y esto demuestra que las nanofibras celulósicas pueden ser consideradas materiales para aplicaciones textiles.

INTRODUCCIÓN

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante derivado de la biomasa, está presente principalmente en el material lignocelulósico existente en los bosques, en el que la madera se considera la fuente más importante. Otros materiales que contienen celulosa pueden incluir tentativamente residuos agrícolas, plantas de agua y pastos. Desde el punto de vista de la comercialización industrial, la celulosa se ha utilizado durante siglos como una materia prima de los árboles y otras plantas en diversas aplicaciones. La producción mundial de este biopolímero se estima entre 10^{10} - 10^{11} toneladas cada año [1] y sólo alrededor de 6×10^9 toneladas es procesado en papel, textil, materiales y química [2]. El bagazo de la caña de azúcar es un residuo que se genera en altas proporciones en la industria azucarera y panelera, el cual contiene una cantidad apreciable de celulosa que puede ser separada de otras sustancias entre las cuales se encuentran principalmente la lignina y la hemicelulosa [3]. Las fibras naturales han llamado mucho la atención de los investigadores porque son económicas, abundantes, biodegradables, renovables, fuertes y ligeras en peso. Las fibras de celulosa son valiosas en una amplia gama de campos, como la filtración y aplicaciones biomédicas [4, 5].

Llegada la nanotecnología la celulosa se comenzó a estudiar a esta escala y llama mucho la atención estudiarla debido a sus características únicas, como la gran relación de superficie a volumen y buenas propiedades termomecánicas incluyendo alta resistencia a la tensión, alto módulo de Young y bajo coeficiente de expansión térmica [1, 6]. Se han llevado a cabo numerosos métodos para obtener micro y nano celulosa a partir de materiales celulósicos, los métodos químicos comúnmente utilizados son la hidrólisis enzimática y la hidrólisis ácida (ácido sulfúrico o ácido clorhídrico). Dentro de los métodos mecánicos los más utilizados han sido; homogeneización de alta cizalladura, la molienda, homogenización de alta presión, microfluidización y sonicación [7].

Sin embargo, para lograr fibras continuas con el fin de obtener un textil la técnica de electrohilado es una opción técnica prometedora gracias a la posibilidad de crear fibras en escala micro y nanométrica para una gran variedad de aplicaciones, esta técnica aporta a los elementos desarrollados diversas características como: amplia superficie por unidad de área, porosidad y una serie de propiedades mecánicas, siendo atractiva también a nivel biotecnológico. La técnica es versátil y de fácil ensamble lo que ha permitido procesar una gran variedad de polímeros, integrando en los últimos años otras clases de materiales, sin embargo durante el desarrollo del proceso existen una serie de variables que influyen en las características de los elementos obtenidos, ya sea porque están ligadas a las características del material base o porque su desempeño está relacionado con otros parámetros dentro del proceso como la humedad, velocidad de flujo del polímero, voltaje aplicado, distancia aguja-colector, entre otros.

Los colorantes reactivos se han convertido en una buena elección para la coloración de textiles, ya que proporcionan una amplia gama de colores brillantes, de bajo costo y con excelente solidez al lavado [8, 9]. En los últimos años se han desarrollado procesos de cationización que muestran ventajas significativas en términos de mejora de las propiedades

debido a la capacidad de reacción entre los colorantes y los algodones modificados[10-14]. Entre muchos agentes cationizantes, el cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (CHPTAC) ha alcanzado mucho interés en cationización de celulosa ya que está disponible comercialmente, es menos tóxico y tiene muy buena reactividad [15-17].

Debido a que en la región de Boyacá existen cultivos de caña de azúcar, donde es mínimo el aprovechamiento del bagazo de la caña de azúcar, resulta preciso estudiar un mecanismo idóneo para la obtención de membranas de nanofibras de celulosa (Membranas se refiere a toda la malla de material poroso generado por la colocación de unas fibras sobre otras) a partir del bagazo de la caña de azúcar por electrohilado potencialmente usada en la industria textil cambiando algunos de los parámetros de procesamiento que afectan la morfología de las mismas, seguida de una funcionalización con un agente catiónico y posterior tinte con colorante reactivo, y hacer una adecuada caracterización, que permita valorar su capacidad en una eventual aplicación en textiles.

1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL TRABAJO

1.1 Planteamiento del problema

La celulosa es uno de los polímeros naturales más antiguos; es renovable, biodegradable, y puede ser derivatizado para producir diferentes productos útiles. Se produce en alto porcentaje en el algodón pero muchas plantas originan la celulosa como un polímero estructural por medio de la fotosíntesis. Las fibras de base natural por su parte han crecido en interés, así como el interés del aprovechamiento de los residuos agroindustriales tales como el bagazo de la caña de azúcar (BCA) como materia prima para diferentes aplicaciones, el BCA es un residuo producido en altas cantidades por la industria productora de azúcar y alcohol, en el caso de Colombia en la producción de panela, este BCA se utiliza principalmente como combustible para alimentar los molinos de azúcar [18]. Sin embargo, el bagazo que queda todavía sigue siendo una amenaza para el medio ambiente, la utilización adecuada de estos residuos es un objetivo importante que debe perseguirse. Varios procesos y productos se han reportado que utilizan BCA como materia prima. Estos incluyen la generación de electricidad, la producción de pulpa y papel, y productos a base de la fermentación [19].

La celulosa se empezó a trabajar a escala nanométrica dada la amplia aplicación [20], y con ella aperturas para la formación de nanofibras continuas y la técnica que mejor se adapta a la formación de un textil es el electrohilado, una técnica de fabricación de fibra electrostática con potencial de aplicaciones en diversos campos [21], el electrohilado (ver 2.1.2.) es una técnica en la cual se hacen soluciones del polímero con solventes que contienen constantes dieléctricas altas, y la celulosa es un polímero natural insoluble en la mayoría de disolventes debido a sus enlaces de hidrogeno, la celulosa se debe modificar químicamente por una reacción de acetilación que sea capaz de solubilizarse en solventes de altas constantes dieléctricas, como es el caso de la acetona y la N,N-dimetilformamida (DMFA).

Para desarrollar acetatos de celulosa se obtienen tratando celulosa con una mezcla de ácido y anhídrido acético, en presencia de catalizadores como ácido sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, cloruro de zinc, etc; o sea, de electrólitos que promuevan la formación de compuestos de adición de la celulosa. Pero las reacciones necesitan de un tiempo muy elevado [22-24] y el consumo de energía es grande. Para bajar el consumo de energía y tiempo se ha propuesto utilizar la radiación de microondas [25].

Dentro de la revisión bibliográfica y estado del arte puede notarse la carencia de estudios relacionados con la nanofibras de celulosa [26-28] Esto se debe a que el manejo de las nanofibras es dispendioso y requiere optimización de varios parámetros, por lo tanto se requieren continuos estudios para la obtención y modificación de las nanofibras y estas desarrolladas utilizando las materias primas que son residuos vegetales, en especial aquellos más abundantes de celulosa como materia prima en la región.

En el Departamento de Boyacá - Colombia los residuos vegetales, para la obtención de la celulosa pueden provenir de los residuos agrícolas del cultivo de la caña de azúcar, bagazo de la papa, maíz, entre otros. Esta materia prima celulósica puede tener un valor agregado ya que el marcado incremento en el uso de fibras como alternativas no maderables resulta de la necesidad de reducir costos y evitar efectos ambientales negativos. Las materias primas no maderables constituyen la única fuente útil de fibra de celulosa en algunas regiones del mundo [29] y proporcionan una serie de ventajas interesantes, como la estabilidad térmica, disminución de la temperatura de degradación, entre otras [30]. Permite que las materias primas derivadas de madera puedan ahorrarse para otros usos donde más se necesitan; reduce las importaciones de madera y de fibras de celulosa de los países con una escasez de madera y satisface la demanda creciente de fibras de papel de calidad que proviene de los procesos verdes.

La hipótesis de este estudio fue conocer mediante la investigación los parámetros de metodología idóneos en el electrohilado para obtener nanofibras de celulosa más delgadas y con menos defectos. Para esto se requiere desarrollar investigación que permita ampliar usos diferentes, métodos nuevos para preparar diferentes grados de nanofibras de celulosa, convertirlas en catiónicas para su funcionalización, y posterior teñido con colorante reactivo, conocer valores de color y conocer su estructura, su morfología mediante diferentes técnicas de análisis, su cristalinidad y sus temperaturas de degradación.

1.2 Formulación del problema

¿Se obtendrán nanofibras de celulosa catiónica a partir del bagazo de la caña de azúcar con fijación de color anionico y se puede utilizar como material funcional en textiles?

1.3 Delimitación del problema

Obtener nanofibras de celulosa funcional por medio de electrohilado, a partir del bagazo de la caña de azúcar, con capacidad de teñido con colorante reactivo anionico.

1.4 Justificación

En nuestra región y en nuestro país tenemos una alta dependencia científica y tecnológica, que ha limitado e impedido desarrollar la nuestra. No se ha implementado el conocimiento científico y no se ha adaptado para el desarrollo de nuestra región, ni existe una organización para descubrimiento, adaptación, desarrollo y transferencia de esas tecnologías. Es por ello que se debe dar los pasos para encontrar aplicaciones a los conocimientos básicos y desarrollarlos de manera interdisciplinar para que los lapsos de tiempo entre el desarrollo del conocimiento y la aplicación de los mismos sean más cortos.

La producción mundial de pastas celulósicas ha aumentado mucho en los últimos años, y se preveen tasas de crecimiento mayores en la demanda de papel del orden del 3% anual. La gran mayoría del papel se produce a partir de la madera. Es por ello que resulta interesante

buscar materias primas alternativas a la madera para la producción de papel. En el caso de que se aprovechen materiales lignocelulósicos de origen residual se consigue un doble efecto: el beneficio ecológico, al eliminar una fuente de contaminación, y el factor económico, al dotar al material de un valor añadido que no tiene el residuo como tal.

Existe escasa bibliografía que describa la preparación de nanofibras catiónicas de celulosa, con el fin de preparar materiales inteligentes o con propiedades dinámicas, funcionales que puedan agregar propiedades particulares a estas nanofibras, como lo es el teñido por colorante reactivo, ya que puede mejorar algunas propiedades como el rendimiento, la fijación de colorante al lavado, la resistencia del material, la respuesta a la tensión; entre otras. No siempre ha sido una opción para la celulosa una tintura con colorantes reactivos; este tipo de colorantes se han convertido en una buena elección para la coloración de textiles celulósicos, ya que proporcionan una amplia gama de colores brillantes de bajo costo con solidez del color al lavado.

Este es un proyecto interdisciplinario que pretende dar valor agregado a los materiales vegetales de subproductos de cultivos regionales y locales tales como desechos celulósicos del bagazo de la caña de azúcar y a través de esta investigación obtener nanofibras celulósicas por electrohilado de tal manera que pueda introducirse en ellas nuevas funcionalidades tales como la fijación de colorantes reactivos aniónicos.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Obtener nanofibras de celulosa catiónica a partir del bagazo de caña de azúcar, para teñirla con colorante reactivo y evaluar sus posibles aplicaciones en textiles.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Extraer celulosa a partir de los residuos agroindustriales de la caña de azúcar (Bagazo).
- Acetilar la celulosa por medio de una síntesis asistida por microondas para que tenga capacidad de electrohilar.
- Obtener nanofibras de acetato de celulosa por electrohilado, desacetilar para producir nanofibras de celulosa regenerada.
- Tratar las nanofibras con un agente catiónico para obtener nanofibras catiónicas.
- Aplicar a las nanofibras catiónicas colorante reactivo anionico para evaluar su fijación de color.
- Caracterizar las nanofibras celulósicas mediante técnicas instrumentales tales como: DRX, TGA, FTIR, SEM, DSC, Medición de color y Fijación.

2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

En este numeral se presentan los conceptos básicos sobre bagazo de caña de azúcar, sus componentes y un estudio de la producción de la caña de azúcar en la región de Boyacá, se describe la celulosa como materia prima para obtener compuestos industriales, se describe la técnica del electrohilado, y se presentan las últimas investigaciones respecto a nanofibras de celulosa por electrohilado con el fin de mostrar el panorama de investigación que se tenía al inicio de este trabajo. También el reconocimiento de los conceptos permitirá la comprensión de temas tan complejos como la formación de nanofibras o efectos eléctricos y la necesidad de comprender la química de la celulosa, sus tratamientos de transformación y su interacción con los procesos de cationización para ser tinturados.

2.1. Marco teórico

2.1.1. Bagazo de la Caña de Azúcar (BCA)

El BCA se obtiene al extraer el jugo de la caña y representa cerca del 25% de la cosecha de caña, su composición química depende de la variedad y edad de la caña; entre los componentes principalmente se encuentra la celulosa, hemicelulosa y lignina. El atlas del potencial energético de la biomasa residual en el sector agrícola describe la información de 8 cultivos tradicionales (arroz, maíz, banano, caña de azúcar, café, caña panelera, palma de aceite y plátano) y los resultados de los residuos agrícolas del departamento de Boyacá se resumen en la tabla 1 [31]. Esta muestra el área sembrada, generación del producto principal, cantidad de residuo y potencial energético. La información sobre el área sembrada y producción se obtuvo del anuario estadístico del ministerio de agricultura, 2006 [31]; la cantidad de residuo y el potencial energético corresponden a cálculos realizados por los autores de este atlas con la información de los gremios y los resultados de la caracterización de las muestras de biomasa residual.

Tabla 1. Potencial energético de Boyacá para biomasa residual

Cultivo	Área sembrada [ha]	Producción [t producto/año]	Cantidad de residuo [ton/año]	Potencial energético [TJ/año]
Banano	509	2943	18.099	10,34
Maíz	15181	23066	32.638	350,50
Café	10.679	11638	62.384	606,48
Caña Panelera	14219	161627	1.015.018	8647,97
Plátano	4775	34472	212.003	121,06

Se observa en la tabla 1 que la caña panelera aporta más del 75 % de la biomasa residual de los 5 cultivos que se reportan en este atlas, si se toma los datos de la biomasa residual de la caña panelera del país, cuatro departamentos se destacan (Figura 1), del total 9.513.429 ton/año aproximadamente el 50% de esta biomasa se ubica en los departamentos de Boyacá, Santander, Antioquia y Cundinamarca, los porcentajes aparecen en la Figura 1.

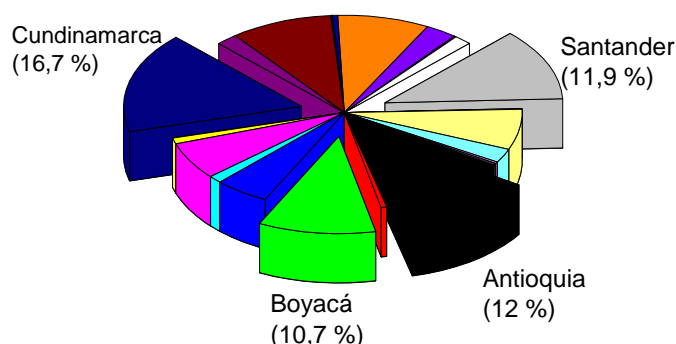


Figura 1. Porcentaje de la biomasa residual de caña panelera por departamento [31]

En el Departamento de Boyacá, el cultivo de caña panelera está focalizado en la provincia de Ricaurte (96 %) y en la de Occidente (3.4 %). La provincia de Ricaurte abarca parte de lo que se conoce como La Hoya de Río Suárez (HRS), que es una región que se encuentra ubicada en la cuenca media del río Suárez, en alturas comprendidas entre los 1200 y 1900 metros sobre el nivel del mar, e incluye los municipios de Santana, San José de Pare, Togui, Chitaraque y Moniquirá. La figura 2 muestra las toneladas de productos agrícolas de estos municipios. La caña panelera se ubica en el primer lugar.

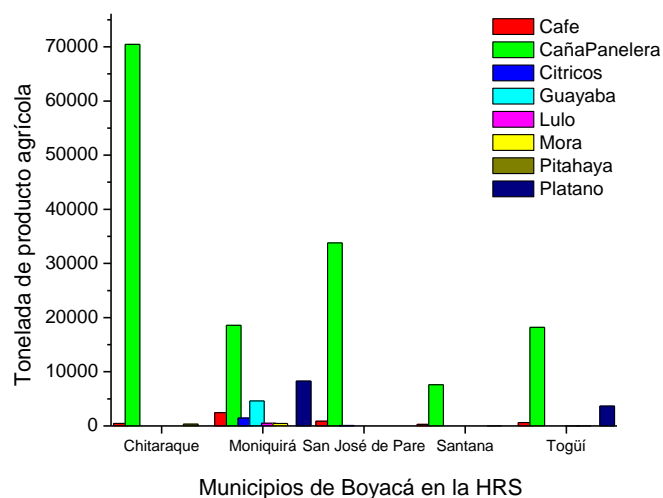


Figura 2. Toneladas de productos agrícolas de los municipios de Boyacá en la HRS [31]

La composición básica de bagazo ha sido establecida por una serie de autores (Tabla 2). Un número limitado de estudios han sido reportados [3].

Tabla 2. Composición Básica del Bagazo

Componentes (% masa seca)				Referencia
Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Cenizas	
37	28	21	No reporta	Bon (2007)[32]
26-47	19-33	14-23	1-5	Paturau (1989)[33]
38	33	22	3	Trickett y Neytzell-de Wilde (1982)

2.1.1.1. Celulosa

La celulosa es el polímero natural más abundante de la naturaleza y es un homo-polisacárido compuesto en su totalidad de monómeros de glucosa con enlaces β -1,4-glucosídicos y puede tener un grado de polimerización mayor de 10.000 (Figura 3). La estructura lineal de la cadena de celulosa permite la formación de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares. Esto resulta en la agregación de alrededor de 36 cadenas de glucosa en fibrillas cristalinas, aproximadamente el 50-90% de la celulosa total es cristalina dependiendo de la fuente de biomasa. La combinación de la estructura y el enlace de hidrógeno intermolecular dan a la celulosa una alta resistencia a la tracción, una resistencia contra el ataque microbiano y hace que sea insoluble en la mayoría de disolventes.

La celulosa, además de ser insoluble en agua fría y caliente, es insoluble en solventes orgánicos neutros, como gasolina, alcohol, benceno, éter, cloroformo y tetracloruro de carbono. También es casi insoluble en soluciones acuosas diluidas de ácidos y álcalis. Se disuelve en ácido sulfúrico de 72 a 75% y en ácido clorhídrico al 44%. También es soluble en ácido fosfórico al 85%, en el cual la degradación es menos notoria. Los solventes característicos son, entre otros, el hidróxido de cuproamonio $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ y la cuprietilen-diamina $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4](\text{OH})_2$ [34].

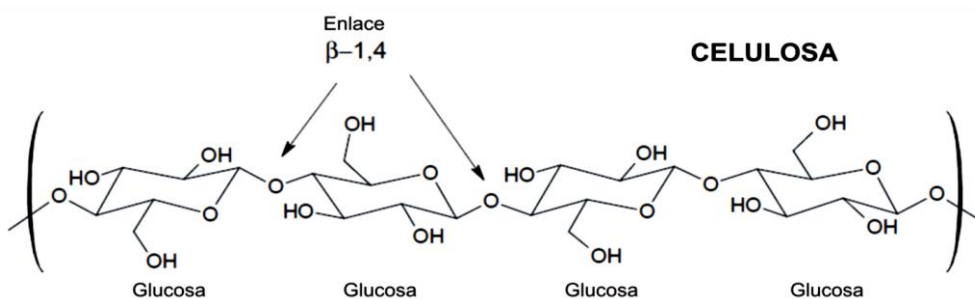


Figura 3. Estructura Simplificada de la celulosa [3]

2.1.1.1.1. Reactividad de la celulosa

La reactividad de la celulosa es descrita por su estructura química, los grupos hidroxilos de la celulosa reinan como agentes de sustitución y adición, los grupos acetales pueden sufrir hidrólisis tanto en medio ácido como en básico y los grupos aldehídicos terminales pueden ser reducidos a alcoholes, oxidados a grupos carboxilos o en presencia de álcali forman grupos finales alcohólicos o carboxílicos.

2.1.1.1.2. Ésteres de Celulosa

La esterificación de la celulosa ocurre en medio ácido, en esta reacción se forma una molécula de agua por cada molécula de éster; en presencia de pequeñas cantidades de agua, tiende a hidrolizarse, volviendo a formar los componentes primitivos (alcohol y ácido). Por tanto, durante la esterificación se debe evitar la retención del agua formada, lo que se consigue, generalmente, por la presencia de cantidades suficientes de un ácido que tenga un

pronunciado poder deshidratante. Los ésteres de celulosa más importantes son el nitrato, el xantato y el acetato. El nitrato de celulosa es un material versátil, productos altamente nitrados son usados como propelentes explosivos, en cuanto a aquellos con un menor contenido de nitrógeno, se usan en la fabricación de plásticos y filmes fotográficos. El xantato de celulosa no es utilizado como tal, sino que se usa como un agente intermediario en la manufactura del rayón y del celofán. El acetato de celulosa (CA) es utilizado en la fabricación de materias plásticas, películas cinematográficas y del rayón más moderno [35].

2.1.1.1.3. Acetato de Celulosa

En la síntesis de acetato de celulosa que es una reacción de esterificación suele darse hidrólisis parcial del acetato lo que se conoce como acetilcelulosas que contienen grados de sustitución (DS) diferentes, dependiendo de las condiciones de síntesis; por ejemplo para un DS entre (2.2-2.7) el tipo de acetato de celulosa es soluble en acetona. Los acetatos de celulosa tienen gran importancia técnica, ya que ningún otro derivado de la celulosa da tantos productos de alta calidad y diversidad de aplicaciones, además tienen la ventaja de no ser inflamables [36].

El término DS engloba la suma de los grados de sustitución de los tres grupos hidroxilo presentes en la unidad de anhidroglucosa; por lo tanto, el valor máximo de DS que puede obtenerse es de 3.0, equivalente al 100 % de modificación. La superficie de cada cadena de celulosa debe alcanzar un nivel de sustitución suficiente para dar un producto soluble. Esta capa se disuelve y la capa siguiente es accesible al medio de reacción, cada capa posterior se modifica de forma similar hasta que la reacción se completa. De este modelo se deduce que el control de la reacción es realmente difícil. Un polímero modificado de esta forma y que alcance un grado de modificación de DS = 2.0 puede contener segmentos de sustitución total (DS = 3.0), y algunos con DS intermedios (DS= 1.0-2.0) e incluso otros sin modificación apreciable. Se puede afirmar, que salvo que la reacción alcance el 100%, el producto no es uniforme bajo dichas condiciones experimentales.

La importancia comercial de una modificación no uniforme se ilustra en la obtención de acetato de celulosa, pues es un producto soluble en acetona en un intervalo muy restringido de sustitución, alrededor de DS = 2.4 es compatible con un buen número de plastificantes, haciendo posible varias formulaciones en el moldeo de polvo (campo) y es una fibra de alto interés comercial. El grado de uniformidad de este producto tiene un efecto importante sobre las propiedades resultantes. Dos acetatos de celulosa preparados en formas diferentes con un valor medio de DS = 2.5 pueden presentar solubilidades totalmente diferentes. En la tabla 3 se observan los solventes que son utilizados dependiendo del grado de DS.

Tabla 3. Solubilidad de acetatos de celulosa de diferentes grados de sustitución [37]

Grado de sustitución	Solventes
0.6-0.9	Agua
1.2-1.8	2-metoxi etanol
2.2-2.7	Acetona
2.8-3.0	Cloroformo

2.1.1.2. Hemicelulosa

Es un polisacárido heterogéneo compuesto por D-xilosa, D-glucosa, D-manosa, D-galactosa, L-arabinosa, ácido D-glucurónico y ácido 4-O-metil-D-glucurónico. La composición química de la hemicelulosa varía de acuerdo al tipo de planta de origen y además esta tiene un bajo grado de polimerización (típicamente por debajo de 200), a menudo contiene cadenas laterales y está acetilado. La clasificación va de acuerdo con el azúcar principal de la estructura del polímero, por ejemplo, xilano (xilosa β -1,4-ligada) o manano (manosa β -1,4-ligada). La hemicelulosa del bagazo se compone de una columna vertebral de xilosa, ramificado con unidades de glucosa y arabinosa [3] (Figura 4).

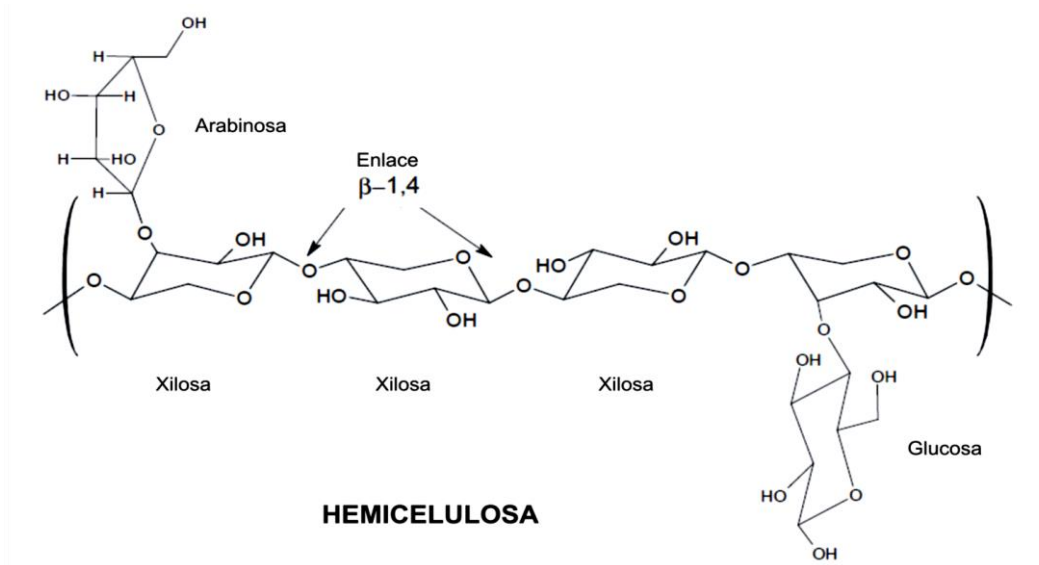


Figura 4. Estructura simplificada de la hemicelulosa [3].

2.1.1.3. Lignina

La lignina es un polímero tridimensional de tres diferentes monómeros precursores fenilpropano: p-cumaril, coniferil y alcohol sinapílico, estos se unen entre sí por arilo-arilo, alquil-arilo y enlaces éter de alquilo-alquilo. Este polímero está incrustado en la estructura de celulosa/hemicelulosa que actúa como un material 'pegajoso'. La lignina ayuda a impartir rigidez y ofrece una mayor protección a la biomasa microbiana y contra ataques químicos (Figura 5).

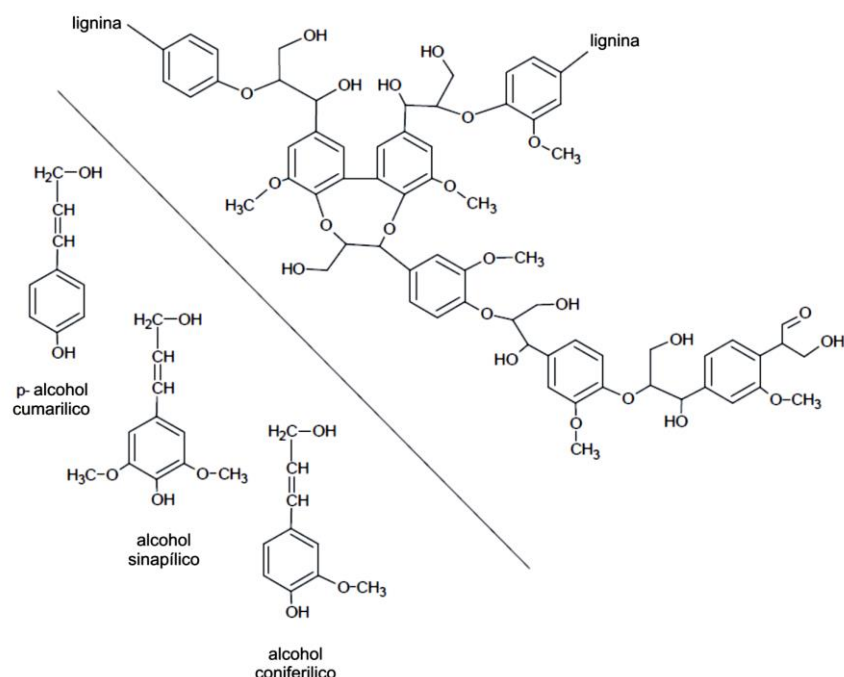


Figura 5. Precursores fenil-propano (izquierda) y modelo de estructura de la lignina (derecha) [3].

Cenizas: Son típicamente los componentes inorgánicos de la biomasa.

Proteína: Es normalmente una combinación de proteínas y compuestos que contienen nitrógeno.

Extraíbles: Son los materiales no estructurales presentes en la biomasa que se pueden extraer fácilmente.

Humedad: Contenido de agua presente.

2.1.2. Electrohilado

El proceso de electrohilado permite obtener fibras por medio de estiramiento coaxial de una solución viscoelástica [38], estas fibras obtenidas por la técnica tienen diámetros micrométricos y nanométricos, a esta escala es posible encontrar características únicas entre las que se encuentra: un área superficial muy grande en relación al volumen [39], flexibilidad en la superficie, alta porosidad [40, 41] y un rendimiento mecánico superior comparado con otras formas ya conocidas del material, estas características hacen que las nanofibras sean óptimas candidatas para una variedad de aplicaciones, entre ellas: ingeniería de tejidos [42], textiles [43], elementos para cubrir heridas [44], medios de filtración, membranas especiales y diversas aplicaciones médicas tales como reemplazo de huesos, implantes dentales, sistemas de liberación de fármacos, injertos vasculares, vasos sanguíneos artificiales, entre otros.

Esta técnica consiste en hacer pasar soluciones de polímero a través de altos campos eléctricos; es decir, se aplica suficiente fuerza eléctrica la cual es capaz de superar la fuerza de la tensión superficial en la solución de polímero cargado, a un voltaje determinado, lo cual

hace finos chorros de solución que son expulsados desde el capilar hasta el plato colector, el chorro se mueve en la dirección del campo eléctrico, elongándose de acuerdo a las fuerzas externas e internas y experimentando inestabilidad en algunas ocasiones [45]. El disolvente se evapora y los segmentos de fibras son depositados al azar en un colector cargado el cual es un material conductor como el cobre.

La Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC), diseñó y construyó un prototipo investigativo de electrohilado con objetivo en investigación de materiales (Figura 6 y 7), el cual se ha empezado a utilizar en la elaboración de fibras.

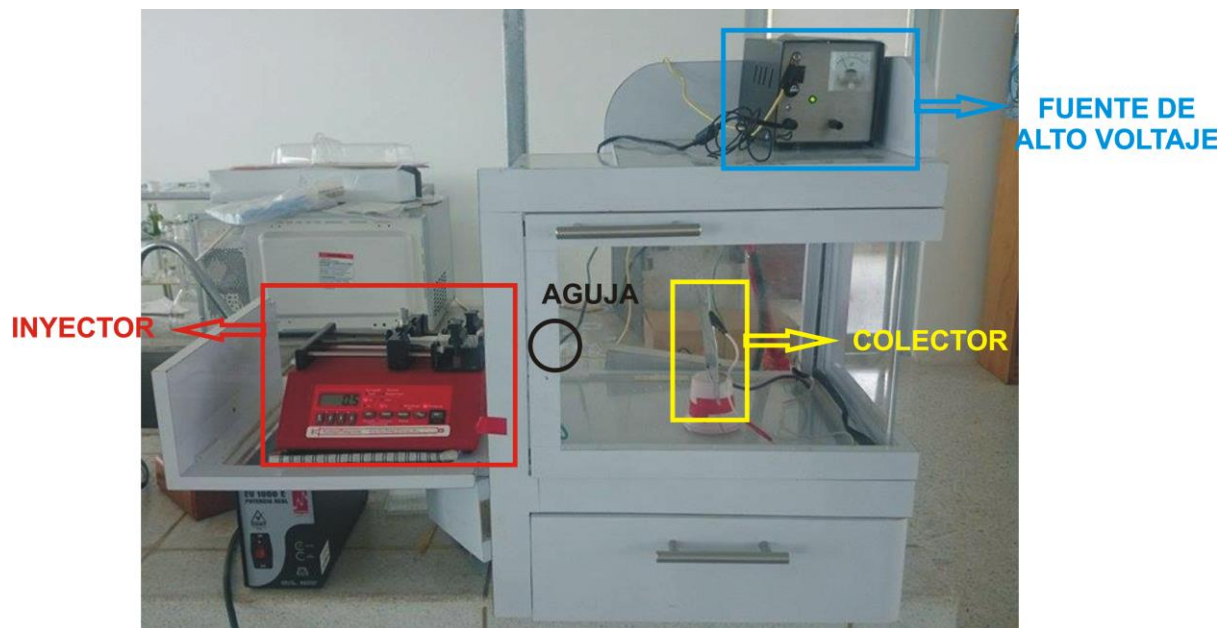


Figura 6. Equipo de electrohilado UPTC

Para hacer el electrohilado el polímero debe estar diluido en uno o varios disolventes que permitan una dilución completa del mismo (debe ser completa, para evitar taponamiento del capilar durante el proceso), pero que a la vez promuevan la obtención de fibras homogéneas. Los polímeros son dieléctricos, en presencia de un campo eléctrico pueden considerarse como un arreglo de dipolos eléctricos microscópicos compuestos por cargas positivas y negativas cuyos centros no coinciden perfectamente, se mantienen en su lugar por acción de las fuerzas atómicas y moleculares, y solo pueden cambiar su posición ligeramente en respuesta a fuertes campos eléctricos externos, lo que explica por qué ocurre el estiramiento de la solución en el proceso. En ocasiones para incrementar las propiedades dieléctricas de la solución, algunos disolventes con altas constantes dieléctricas son adicionados, esto favorece la formación de fibras con menos estructuras defectuosas (las estructuras defectuosas conocidas como beads, decrecen la superficie por unidad de área del proceso) y con diámetros reducidos. Una vez se tiene la solución en el medio de inyección, ya sea jeringa o cono vertical por gravedad se inicia la aplicación de alto voltaje, cuando este potencial eléctrico se aplica, las cargas se acumulan promoviendo la formación de una gota en la punta del capilar, a medida que la

intensidad del campo eléctrico se incrementa, la gota se alarga para crear una forma cónica conocida como cono de Taylor (figura 8).

La fuerza del campo eléctrico supera las fuerzas de cohesión de la solución, en la mayoría de los casos dominada por la tensión superficial, es así como un chorro de solución de polímero inicia un viaje desde la punta del capilar hasta el plato colector; en su viaje, el chorro de solución polimérica es alargado debido a las interacciones electrostáticas entre las cargas cercanas a segmentos del mismo chorro, mientras tanto, el disolvente se evapora, finalmente, las fibras se solidifican a su llegada al plato colector.

La tabla 4 muestra algunas constantes dieléctricas de solventes utilizadas en electrohilado, generalmente una solución con buenas propiedades dieléctricas reduce la formación de beads y el diámetro de las fibras resultantes, además de permitir utilizar voltajes más bajos cuando las constantes dieléctricas son mayores [46].

Tabla 4. Constante dieléctrica de algunos disolventes

Disolvente	Constante dieléctrica
Cloroformo	4,8
Acetona	20,7
Etanol	24,55
Dimetilformamida	38,3
Agua	79

Algunos de los parámetros que se tienen en cuenta para el desarrollo de fibras son:

- Concentración de la solución
- Voltaje
- Velocidad de flujo de salida
- Distancia punta del capilar – Plato Colector
- Constante dieléctrica del disolvente
- Humedad relativa



Figura 7. Equipo de electrohilado y parámetros alterables



Figura 8. Cono de Taylor

2.1.3. Colorantes Reactivos

Desde 1950, cuando Imperial Chemical Industries (ICI) introdujo los primeros colorantes reactivos comerciales para el algodón, esta clase de colorantes se ha hecho más popular [47], esto es principalmente debido a los altos niveles de solidez al lavado, una amplia gama de colores brillantes, y versatilidad para diferentes métodos de aplicación. La alta solidez al

lavado de colorantes reactivos es debido a su grupo reactivo, que forma enlaces covalentes con los grupos hidroxilo de la celulosa de algodón en condiciones de pH alcalino.

Los colorantes reactivos son colorantes anionicos que en solución con agua son repelidos por la superficie cargada negativamente de la celulosa; una sal tal como cloruro de sodio o sulfato de sodio se añade como un electrolito para promover la transferencia de colorante a la fibra[48], también conlleva a la penetración del colorante en el interior de la fibra que conduce a una mejor fijación del tinte [49]. La cantidad de sal puede variar hasta 2 kg por kg de fibra de algodón dependiendo de la estructura de colorante, intensidad de color y método de tinción. Una vez tenga suficiente colorante la fibra, ya sea por el método de teñido por agotamiento (métodos de teñido discontinuo) o métodos de teñido pad (métodos de teñido continuo), sales tales como carbonato de sodio, bicarbonato de sodio o hidróxido de sodio se añade al baño de tintura para iniciar la reacción colorante-fibra. Las cantidades y composición de las sales dependen del pH requerido para el tipo particular de grupo reactivo del colorante y el método de teñido.

Independientemente del método de teñido y el tipo de grupo reactivo, casi la totalidad de la sal inorgánica no biodegradable es potencialmente tóxica [50], sales inorgánicas y colorante no fijado se descargan al efluente, esto conduce a un problema medioambiental de un efluente altamente coloreado con altos niveles de sólidos disueltos [51] y demanda de oxígeno [52].

Los colorantes reactivos se han convertido en una buena elección debido a su alta solidez a la humedad, la brillantez y la gama de tonalidades; teñido continuo con colorantes reactivos es ahora importante debido a su alta productividad y la consistencia de tono a través del tiempo [14].

Alrededor del 15% de los colorantes reactivos de todo el mundo se aplican actualmente por teñido continuo, y las mejoras en fijación de tinte y reducción del impacto ambiental de efluente han sido las áreas principales de la atención.

2.1.4. La modificación química de la fibra antes de teñir

Cationización de algodón para mejorar la capacidad de teñido con colorantes reactivos se ha convertido en una opción muy interesante, debido a que eliminaría la adición de sales inorgánicas [53], además la investigación química se ha centrado en la introducción de grupos cationicos a las fibras de almidón [54]. Las modificaciones se consiguen mediante el tratamiento de almidón con los productos químicos catiónicos de bajo peso molecular o con polímeros catiónicos (resinas). La mayoría de los grupos catiónicos son residuos amino cuaternario, terciarias o secundarias, el fundamento de la tintura reactiva de almidón es que los colorantes anionicos son atraídos por las cargas catiónicas en la fibra. Como resultado, una mayor eficiencia de la fijación y lograr reducir el uso de sal.

Esto ofrece importantes beneficios ambientales. Sin embargo, la técnica aún no se ha adoptado por la industria. Eso es principalmente porque cationización es un paso de proceso

adicional y el tratamiento en sí no garantiza efluente no tóxico. Los polímeros naturales tales como almidón catiónico[14] y quitosano [55] se han explorado como agentes cationizados.

2.1.5. Medición de Color CIE-L*a*b*C*h* [56]

La medición de color CIE-L*a*b*C*h* es el modelo cromático usado normalmente para describir todos los colores que puede percibir el ojo humano en un lenguaje matemático.

La variable Luminosidad o claridad L^* es la escala que va desde 0 (negro) hasta blanco (100)

Las variables a^* y b^* :

La coordenada a^* indica la sensación rojo-verde del objeto: si $a^*>0$ se percibirá con parte de rojo, si $a^*<0$ se percibirá con parte de verde.

La coordenada b^* indica la sensación amarillo-azul del objeto: si $b^*>0$ se percibirá con parte de amarillo, si $b^*<0$ se percibirá con parte de azul.

Las variables croma C_{ab}^* y ángulo-tono h_{ab}^* representan las variables perceptuales de colorido y croma, y pueden reinterpretarse como variables polares, es decir, C_{ab}^* es el radio del color al centro ($a^*=9$, $b^*=0$) y h_{ab}^* es el ángulo de giro respecto al eje a^* .

En los planos de claridad L^* vs. Croma con ángulo h_{ab}^* constante es importante marcar ciertas zonas de matriz respecto de un color central o sucio (dull), con claridad y croma intermedios:

Pálido (*pale*): arriba hacia la izquierda (\nwarrow), que agruparía a los colores con claridad creciente ($L^*\uparrow$) y croma decreciente ($C^*\downarrow$);

Claro (*light*), hacia arriba por el centro (\uparrow), que agruparía a colores con claridad creciente ($L^*\uparrow$) y croma similar al control central;

Luminoso (*bright*), arriba hacia la derecha (\nearrow), que agruparía a colores con claridad y croma crecientes (L^* y $C^*\uparrow$);

Grisáceo o débil (*grayish/weak*), hacia la izquierda (\leftarrow), que agrupará a colores con la misma claridad que el color central pero con croma decreciente ($C^*\downarrow$);

Intenso o fuerte (*vivid/strong*), hacia la derecha (\rightarrow), que agruparía a colores con la misma claridad que el color central pero con croma creciente ($C^*\uparrow$);

Oscuro (*dark*), abajo hacia la izquierda (\swarrow), que agruparía a colores con claridad y croma decrecientes (L^* y $C^*\downarrow$);

Profundo (*deep*), abajo hacia la derecha (\searrow), que agruparía a los colores con claridad decreciente ($L^*\downarrow$) pero croma creciente ($C^*\uparrow$).

2.2. Estado del arte

La celulosa es el polisacárido natural más abundante, no es tóxico, es biodegradable y proviene de fuentes renovables, se organiza en microfibrillas en la pared celular, interrumpido por la hemicelulosa y rodeado por una matriz de lignina [57]. El uso de las fibras de celulosa en áreas innovadoras de la ciencia, ha ganado recientemente su atención debido a tres ventajas potenciales que estas poseen: ser biorrenovable, su disponibilidad en variedad de formas y su bajo costo. Las fibras de celulosa se han utilizado durante siglos en las industrias tradicionales, como la fabricación de papel y la industria textil donde el algodón es la principal materia prima para la producción de textiles, la medicina y otras aplicaciones analíticas en los que trabajan como excipientes y rellenos de columna, entre otras aplicaciones [58]. Prácticamente todas las manifestaciones naturales de la celulosa son en forma de fibras semi-cristalinas cuya morfología y aspecto puede variar de una especie a otra; las subunidades de cada fibra individual son las microfibrillas, que a su vez se componen de cadenas macromoleculares altamente regulares que llevan la celobiosa (unidad de monómero).

Nanofibras de celulosa han atraído gran atención debido a sus características únicas, como la gran relación de superficie a volumen y excelentes propiedades termomecánicas incluyendo resistencia a la tensión alta en comparación con microfibras, alto módulo de Young y bajo coeficiente de expansión térmica [1, 6]; Todas estas características hacen de nanofibras de celulosa un material prometedor en el campo de la nanotecnología.

Fibras de celulosa o cristales de tamaño nanométrico se pueden obtener de diversos materiales naturales que son ricos en celulosa tales como paja de arroz y la patata [59], fibras de kenaf en bruto [60], paja de trigo, cáscaras de soya [61] y cáscara de coco [62]; entre otros. Las nanofibras de celulosa producidos a partir de estos subproductos agroindustriales son ampliamente utilizados en diversas aplicaciones industriales, tales como la alimentación[63], farmacéutica [64], envases [65], papel [66], etc.

Un número de métodos han sido aplicados para obtener micro y nano fibras de celulosa a partir de materiales celulósicos. La hidrólisis enzimática [67] y la hidrólisis ácida (sulfúrico o ácido clorhídrico) [68], han sido los métodos químicos más utilizados. Homogeneización de alta cizalladura [69], la molienda [66], homogeneización de alta presión [70], micro-fluidización [71] y sonicación [72] han sido los métodos mecánicos más utilizados. El electrohilado ha sido uno de los procesos relativamente sencillos, versátiles y prometedores para producir nanofibras continuas desde polímeros sintéticos y naturales a causa de la integridad estructural y los arreglos de fibras específicos [73, 74]. Nanocristales de celulosa o whiskers se han utilizado para reforzar materiales de almidón [75], los whiskers son filamentos cortos muy delgados, más pequeños que las fibras cortadas; Actualmente, se han fabricado más de 100 nanofibras, a partir de diferentes polímeros usando electrohilado [26] con diámetro que varía de 40 a 2000 nm. La utilización del método de electrohilado para producir nanofibras ha aumentado sustancialmente en los últimos años [30, 76, 77] debido a la capacidad de proporcionar nanofibras directamente a partir de una solución de polímeros.

Los estudios relacionados anteriormente se centran en la preparación, en algunas

modificaciones y propiedades de nanofibras [76-79]; este estudio intenta obtener nanofibras de celulosa cationica a partir del bagazo de la caña de azúcar, pero para poder electrohilarse la celulosa debe ser modificada debido a su insolubilidad en solventes orgánicos, para ello se lleva a cabo una extracción de celulosa del Bagazo de la caña de azúcar y una posterior síntesis de acetato de celulosa asistida por microondas, la síntesis asistida por microondas ha atraído considerable atención en los últimos años [80]. En comparación con el modo de calefacción convencional, una reacción asistida por microondas tiene ventajas de ahorro de energía, alta conversión, y rapidez.

La obtención de nanofibras de celulosa ha tenido dificultades debido a que para obtenerlas se debe optimizar ciertos parámetros de hilado como lo son: voltaje, flujo, concentración de la solución, distancia aguja-colector, se debe obtener un mecanismo idóneo para obtener nanofibras de celulosa, aprovechando la celulosa proveniente del BCA.

Rodrigues Filho [22, 24]; muestra una forma de sintetizar acetato de celulosa, se basa en una acetilación a diferentes tiempos de reacción. La figura 9 muestra el mecanismo de reacción de la celulosa al actuar con el ácido acético, anhídrido acético y utilizando como catalizador H_2SO_4 .

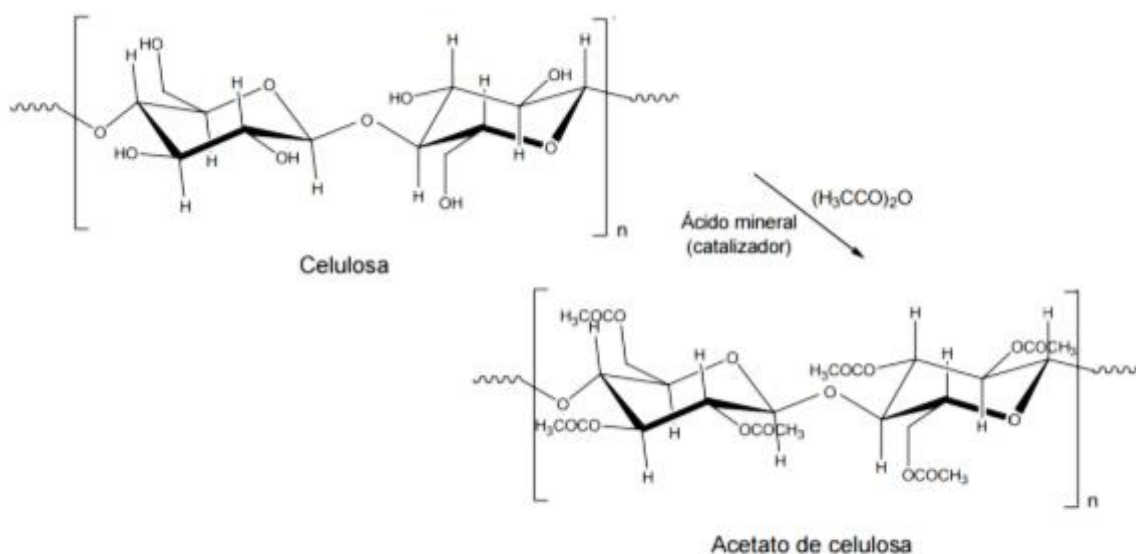


Figura 9. Reacción de acetilación de Celulosa

La síntesis asistida por microondas tiene algunas ventajas como el ahorro de energía, así como también tiempos de reacciones mucho menores, algunos autores han desarrollado métodos de síntesis de acetato de celulosa asistida por microondas [25]; esta la acetilación se hace libre de disolvente con anhídrido acético en presencia de yodo como catalizador (Figura 10 y 11).

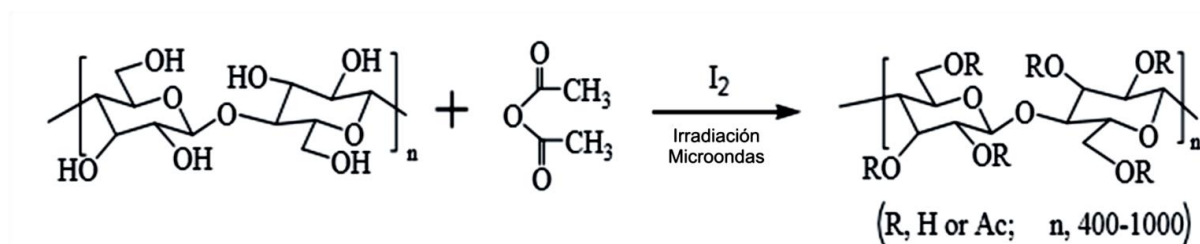


Figura 10. Síntesis de Acetato de Celulosa por irradiación de microondas, R representa a H o AC

La figura 11 muestra el mecanismo de obtención de acetato de celulosa, utilizando Yodo como catalizador. Según la literatura, a mayor concentración de Yodo se obtienen DS más altos, además la radiación por microondas, disminuye tiempos de reacción, lo cual conlleva a un gasto de energía menor.

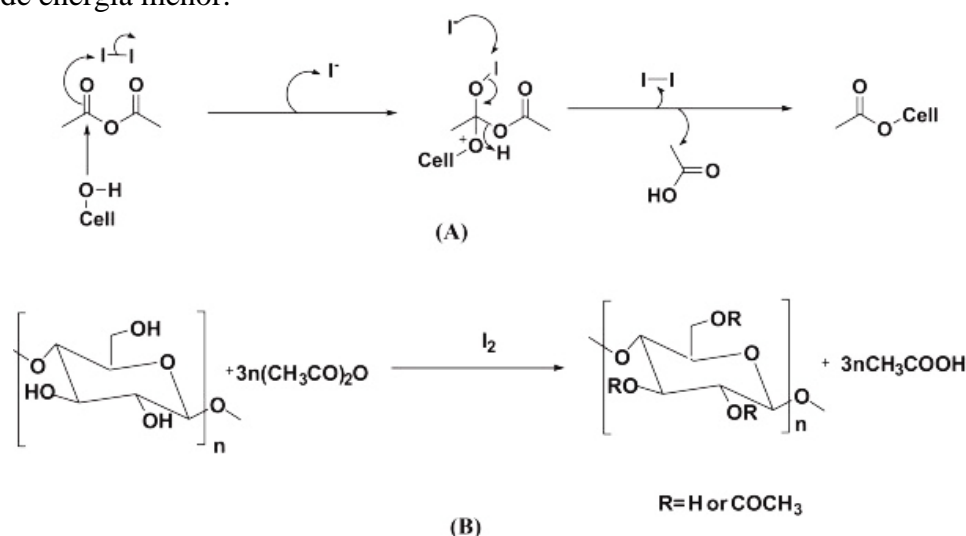


Figura 11. Mecanismo de acetilación de celulosa usando yodo como un catalizador representado por (A) y (B)

El interés de la celulosa como fuente de nuevos materiales se ve reflejada a través de la modificación de productos químicos para la preparación de derivados macromoleculares con propiedades funcionales específicas, la modificación de la superficie de las fibras de celulosa debido a su uso como elemento de refuerzo en materiales compuestos, como componentes de alta tecnología y la caracterización de estos materiales compuestos, incluyendo el uso de nanofibras. Estas observaciones ponen de manifiesto que la celulosa, es el polímero más abundante e históricamente el más explotado, y aún sigue ofreciendo nuevas vías de estimulación para la valorización de estos materiales, mediante la ciencia y la tecnología.

Entre muchos agentes de cationización, el cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetil amonio (CHPTAC) se ha estudiado bastante en cationización de celulosa ya que está disponible comercialmente, es menos tóxico y tiene muy buena reactividad [81]. Celulosa químicamente cationizada se produce generalmente por la reacción de eterificación de la celulosa con los reactivos cationizantes de amonio cuaternario, tales como cloruro de 2,3-epoxypropyltrimethylammonio [53, 82, 83] (Figura 12).

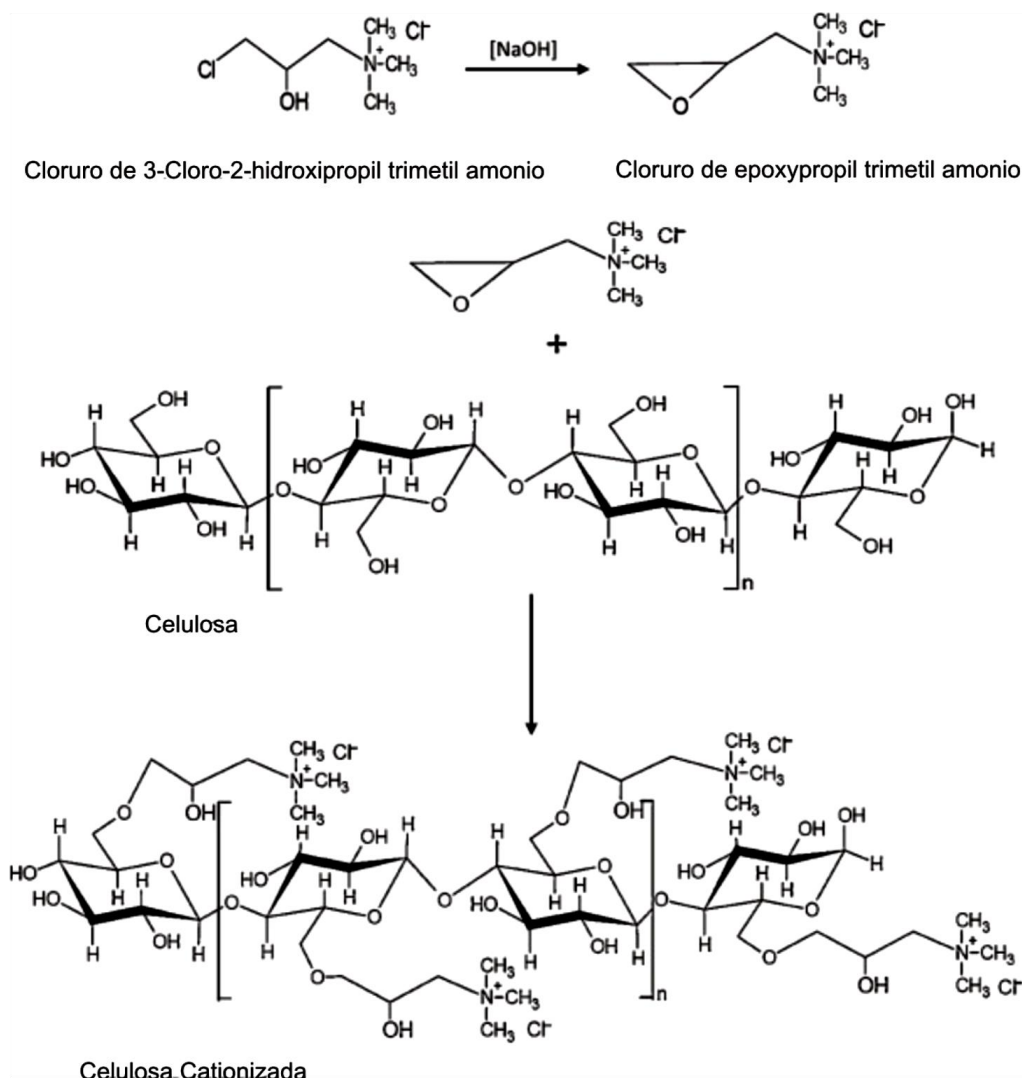


Figura 12. Reacciones de CHPTAC mostrando cationización de celulosa [82]

La tintura de fibras celulósicas con los colorantes reactivos no siempre ha sido una opción para la coloración de fibras, esta tiene lugar en tres etapas bien diferenciadas:

Primera etapa: Absorción del colorante por la fibra en medio neutro y con adición del electrolito, seguida de una absorción en medio alcalino que es simultánea con la reacción.

La absorción tiene lugar en forma análoga a la tintura de celulosa con colorantes solubles no reactivos; en esta fase, el colorante reactivo no sufre ninguna descomposición, produciéndose tan sólo la difusión hacia el interior de la fibra donde se absorbe sobre las cadenas celulósicas a través de fuerzas de tipo secundario. Una pequeña parte de colorante se encuentra en el agua contenida en el interior y el resto permanece en la solución externa.

Segunda etapa: Reacción del colorante en medio alcalino, con los grupos hidroxilo de la celulosa y del agua.

Una vez alcanzado el equilibrio en la absorción, se añade álcali a la solución de tintura iniciándose la segunda fase, la reacción, la cual es simultánea con una mayor absorción.

Tercera etapa: Eliminación del colorante hidrolizado y por lo tanto no fijado covalentemente a la fibra celulósica.

La última etapa de la tintura consiste en la eliminación del colorante hidrolizado, que si bien se procura que sea mínimo, siempre existe en mayor o menor proporción.

Comercialmente colorantes directos y reactivos disponibles sólo tienen una afinidad moderada para el algodón. En las fibras de algodón se acumulan cargas superficiales negativas en agua y estas cargas actúan repeliendo colorantes aniónicos y retardan la coloración. Esta falta de afinidad está actualmente superado por el uso de altas concentraciones de electrolitos en el baño de tintura (tales como cloruro de sodio y sulfato de sodio) y por el uso de tiempos de teñido prolongados a temperaturas elevadas.

En el caso de utilizar un agente de cationización como es el propósito al reaccionar con colorantes se crean enlaces covalentes, lo que da un mayor rendimiento a la coloración y a la fijación; además el efluente no genera mucho residuo de color y de sal inorgánica la cual genera un problema ambiental, la idea es reducir este problema.

La mercerización de la tela de algodón es una práctica habitual de tintura continua. Es un proceso de pre-teñido que asegura los beneficios de un mejor rendimiento de color, resistencia a la tracción, el brillo y la estabilidad dimensional. Mercerización es un proceso costoso en términos de capital, mantenimiento y funcionamiento. Un refinamiento experimental en la cationización de tela de algodón tiene el potencial de reemplazar el proceso de mercerización, que puede llevarse a cabo en una rama tensora sin capital y gran parte de los costes de funcionamiento [84].

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

Para la purificación de la celulosa se utilizó hidróxido de sodio, NaOH (Emsure, 99%) este mismo se usó en la reacción de regeneración de celulosa y cationización, también se utilizó ácido nítrico, HNO₃ (Merck, 65%), etanol, EtOH (Sigma-Aldrich, 99,8%) esto se hizo en una estufa (MLW WSO 100 S1086); para la síntesis de acetato de celulosa (AC) se utilizó yodo bisublimado (Carlo Erba, 99,9%), anhídrido acético, AA (Merck, 98,5%), y un equipo de microondas (SINEO MDS-8G, No. Ref. 08G086M); para el electrohilado se utilizó un equipo conformado de una fuente eléctrica (HV250R), un inyector marca PumpSystemsInc NE-1000, con un colector de cobre, cubierto con aluminio, con agujas plásticas de 10 ml marca Plasticak con un diámetro del capilar igual a 0,8 mm; para preparar la solución de polímero a electrohilar se utilizaron como disolventes N,N-dimetil formamida, DMFA (Panreac, 99,8%) y acetona, Ac (panreac, 93,5%), para el tratamiento 3 (ver tabla 5) se utilizó acetato de celulosa Sigma-Aldrich, CA (39,8% de contenido de acetilo, MW promedio = 30 kDa; para la cationización se utilizó una solución de cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamonio, CHPTAC (60% en peso en H₂O, Mw = 188, Aldrich); para la coloración de las fibras se utilizó colorante negro reactivo (vinilsulfona, Sumicolor) ver figura 14, carbonato de sodio (Aldrich, 99,99%) y sulfato de sodio anhidro (Aldrich, 99%).

3.2. Purificación de la celulosa

La materia prima (BCA), fue recogida en un trapiche del municipio de Moniquira-Boyacá, recibido el material, se lavó 3 veces con agua destilada y se secó a temperatura ambiente por 24 horas. El material se trituró en un procesador marca Samurai, luego se pasa a un molino IKA A11B51, y luego se lleva a cabo la purificación según lo descrito por Rodrigues Filho [23]: se mezcló 4 g de BCA con 76 ml de agua destilada. Después de 24 h, esto se filtró y se añaden 76 ml de NaOH (0,25 M). Después de 18 h, la mezcla se filtró de nuevo y el BCA se pasó a un reflujo con tres porciones sucesivas cada una de 100 ml de una mezcla de 20% v/v de HNO₃/etanol, que fue cambiado después de cada hora. Después de que terminó el reflujo, la mezcla se filtró, y después se lavó con agua destilada hasta que el filtrado se volvió incoloro. El BCA se secó a 105 °C durante 180 minutos, y después se muele.

3.3. Acetilación de la celulosa

La acetilación de BCA siguió el procedimiento desarrollado por Li, Jing, et al [25]; en el cual se mezclan 0,8 g de celulosa, 20 ml de anhídrido acético y 15% en moles de Yodo. Para la síntesis de acetato de celulosa se estableció en el tiempo de reacción durante 30 min a 130 °C con la potencia de microondas 400 W. Se hicieron 4 repeticiones en 4 tubos del microondas (SINEO MDS-8G).

3.4. Electrohilado

La tabla 5 muestra los tratamientos con los parámetros que se utilizaron para cada hilatura. Se utilizaron 4 tratamientos, uno de ellos (Tratamiento 3) con Acetato de Celulosa (Sigma-Aldrich), los demás son llevados a cabo con AC BCA todos los tratamientos se hicieron en solución al 17% w/v de acetato de celulosa (CA) utilizando como disolventes Ac/DMFA en una relación 2:1[7]; utilizando una aguja o capilar de 0,8 mm.

Tabla 5. Tratamientos de Electrohilado

PARAMETROS	TRATAMIENTO 1	TRATAMIENTO 2	TRATAMIENTO 3	TRATAMIENTO 4 (a, b y c)
Distancia del colector al inyector	12 cm	14 cm	15 cm	15 cm
Diferencia de potencial aplicado	12 kV	15 kV	15 kV	15 kV
Velocidad de inyección de la solución	3 μ l/h	8 μ l/h	90 μ l/h	1 ml/h

3.5. Desacetilación

La desacetilación se llevó a cabo en solución acuosa 0,05 M de NaOH durante 30 h a temperatura ambiente y lavados a fondo en agua destilada hasta que el pH de nanofibras llegó a 7. Finalmente, todas las muestras de nanofibras de celulosa se secaron a 50 ° C durante 4h [85].

Se sigue trabajando a partir de este paso con el tratamiento 4. Ya que se trabajó por duplicado a y b; a se deja sin cationizar; b se cationiza

3.6. Cationización

Se siguieron los parámetros optimizados para la cationización de Wang et al., 2009 [53]. Se eligió el tratamiento 4 (b) a través una solución 8% w/v CHPTAC / NaOH, y se llevó al horno (MLW WSO 100 S1086) a 60 ° C durante 6 min, en el que, la relación molar de NaOH a CHPTAC era 1: 1. Finalmente, nanofibras de celulosa catiónica se lavaron a fondo para eliminar los restos no fijadas de CHPTAC y se secó antes de la aplicación de colorante reactivo.

3.7. Adición de Colorante Reactivo

La tintura de las muestras se realizaron sobre el tratamiento 4(a y b).

Tintura sobre las nanofibras cationizadas (Tintura sin Sal b): sobre una caja de Petri en relación de licor 50:1; con una solución 5% en peso de colorante, se deja por 10 min en una

estufa MLW WSO 100 S1086, luego se agrega carbonato de sodio y se deja por 60 min a una temperatura de 60°C.

Tintura sobre nanofibras sin cationizar (Tintura con sal a): Sobre una caja de Petri en relación de licor 50:1; con una solución 5% en peso de colorante y 2% sulfato de sodio anhidro se deja por 10 min en una estufa MLW WSO 100 S1086, luego se agrega Carbonato de Sodio y se deja por 60 min a una temperatura de 60°C.

La figura 13 resume el procedimiento anteriormente explicado

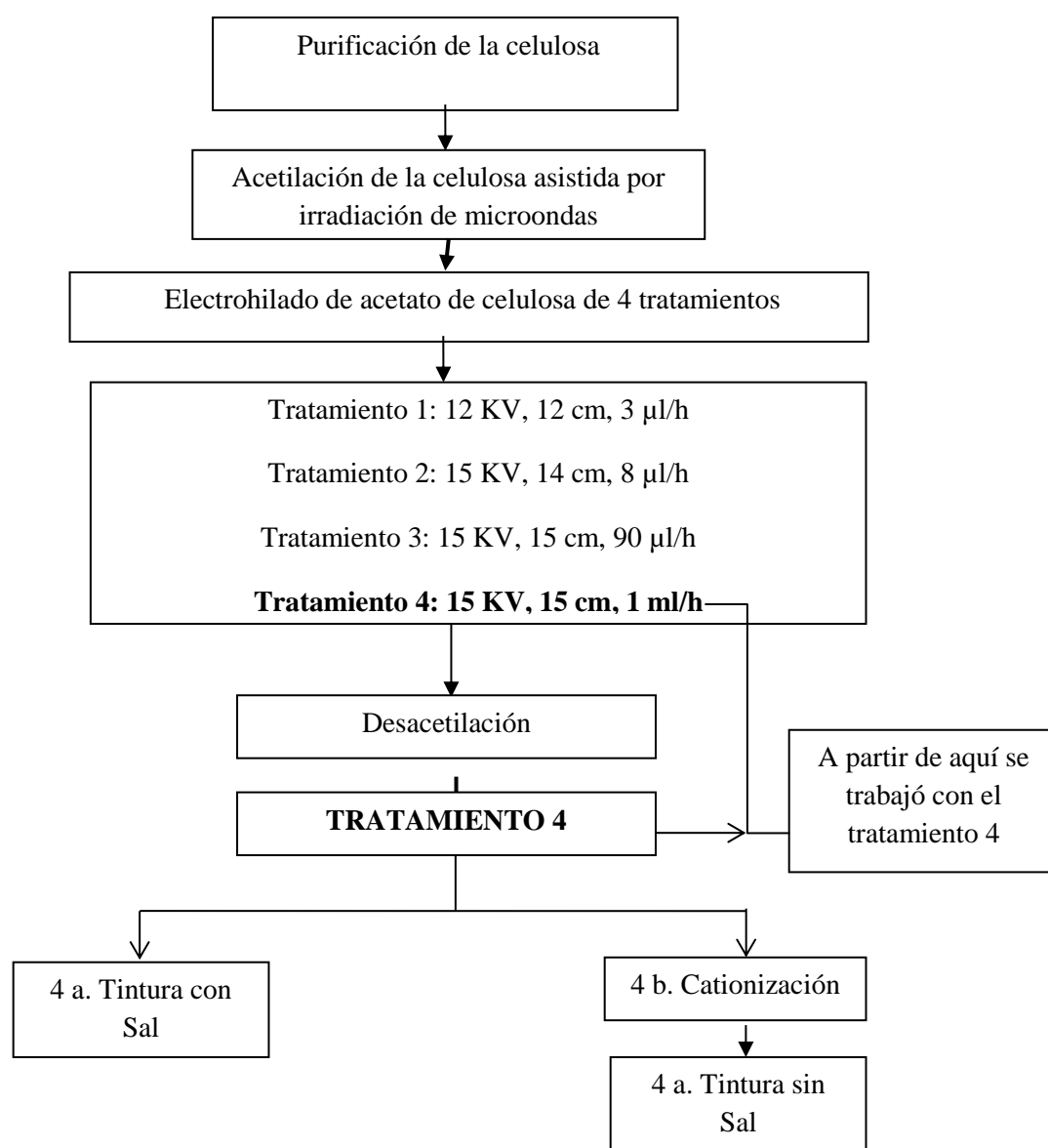


Figura 13. Diagrama de flujo de la metodología

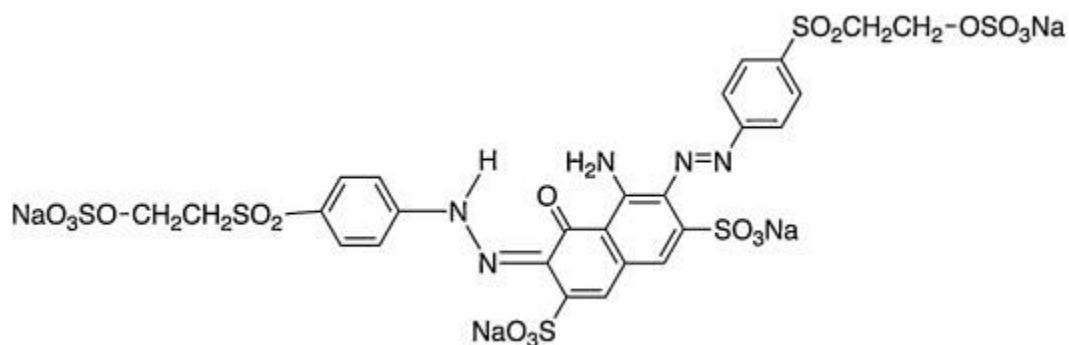


Figura 14 .Estructura del Colorante Negro Reactivo

3.8. Caracterización

3.8.1. Determinación del grado de Sustitución (DS)

El grado de sustitución (DS) es el valor promedio de grupos acetilo que sustituyen a los grupos hidroxilo en las unidades glucosídicas [86]. DS se determinó a través de una reacción de saponificación como describe Rodrigues Filho, 2008 [24]: 5 ml de NaOH (0,25M) y 5 ml de etanol se añadieron a 0,1 g de acetato de celulosa, a continuación, esta mezcla se dejó reposar durante 24 h. Después de esto, 10 ml HCl (0,25M) se añadió al sistema, que se dejó reposar durante 30 min. A continuación, la mezcla se valoró utilizando un estándar de solución 0,25M de NaOH, utilizando fenolftaleína como indicador. Este procedimiento se repitió por triplicado.

$$\%GA = \frac{((Vbi + Vbt) * \mu b - Va * \mu a) * 43 * 100}{mCA}$$

Ecuación 1. Determinación Porcentaje de grupos acetilo

Donde %GA= porcentaje de grupos acetilo; Vbi= Volumen de NaOH añadido al sistema; Vbt= Volumen de NaOH gastado en la titulación; μb = Concentración de NaOH; Va = Volumen HCl añadido al sistema; μa = Concentración HCl; 43 = peso molar del grupo acetilo; mCA = peso de la muestra de acetato de celulosa en mg.

$$n = \frac{3.86 * \%GA}{102.4 - \%GA}$$

Ecuación 2. Fórmula para determinar el grado de sustitución.

3.8.2. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Los espectros FTIR de BP, AC BCA, NCR, NCC y NCT se obtuvieron con equipo NICOLET IS50 FT-IR, con 32 barridos de en un rango de números de onda entre 4000 y 400 cm^{-1} , usando como método Reflectancia Total Atenuada (ATR), los datos fueron registrados en absorbancia.

3.8.3. Microscopia de barrido electrónico (SEM)

La morfología de las fibras de los tratamientos 1 al 3 fueron examinadas mediante el equipo de SEM JEOL-JSM-7600F, con recubrimiento en oro del instituto de investigación en materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM); mientras el tratamiento 4 se analizó en el equipo Zeiss-Evo MA10, con fibra de carbono conductor. El tratamiento de datos de morfología, diámetro y porosidad se hizo en el programa imagJ.

Se realizó SEM al tratamiento 4 tinturado con sal (a) y cationizada (b).

3.8.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Se usó el equipo SIEMENS D-500, con blanco de cobre Cu K α , $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ y se realizó con un intervalo de avance de $0.02^\circ/\text{segundo}$; el análisis se llevó a cabo en el IIM de la UNAM. Se hizo DRX a las NAC BCA y a NCR. El análisis de Porcentaje cristalino de las áreas bajo la curva se determinó en el software Diffract Plus 2005.

3.8.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis DSC para AC BCA se determinó en el equipo DSC Q2000 V24.10 Build 122, Modulo DSC Standard Cell RC el cual se encuentra en el IIM de la UNAM, se hizo hasta 300°C a una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, en atmósfera de Nitrógeno. Mientras para el DSC de NCT se utilizó un Instrument SDT Q600 V20.9 Build 20, Modulo DSC-TGA Standard encontrado en el INCITEMA de la UPTC, se registró el cambio de temperatura hasta 400°C a una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, en atmosfera de Nitrógeno. El tratamiento de los resultados se llevó a cabo mediante el software TA Instruments Universal Analysis 2000.

3.8.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis de las fibras AC BCA se determinó mediante el equipo TGA Q5000 V3.15 Build 263, Module TGA, el cual se encuentra en el IIM de la UNAM; el análisis térmico se registró el cambio de temperatura hasta una temperatura de 400°C con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, en atmósfera de Nitrógeno. Mientras para el TGA de NCT se utilizó un Instrument SDT Q600 V20.9 Build 20, Modulo DSC-TGA Standard que se encuentra en el INCITEMA de la UPTC, se llevó hasta una temperatura de 400°C con rampa de calentamiento de 10°C por minuto, en atmósfera de Nitrógeno. El tratamiento de los resultados se llevó a cabo mediante el software TA Instruments Universal Analysis 2000.

3.8.7. Medición de Color

La medición de color se desarrolló según norma NTMD-0151, para cada teñidos nanofibras de celulosa teñida sin sal (a) y nanofibras de celulosa teñidas con sal (b) se usó un Espectrofotómetro HunterLab UltraScan VIS bajo iluminante D65, que emplean a 10° del observador estándar con un componente UV incluido en longitudes de onda entre 380 y

780nm y componente especular excluido. Las coordenadas de color CIELAB L^* , a^* , b^* , C^* y h^* , se midieron en un software EasyMatch QC de la empresa HunterLab.

3.8.8. Fijación de Color

Se realizaron pruebas de solidez del color para nanofibras de celulosa teñida con sal y nanofibras de celulosa teñida sin sal. La solidez al frote se hizo según norma colombiana NTC-786, en un frictometro manual SDL ATLAS, se hizo la frotación en seco con 10 repeticiones circulares a una velocidad de una vuelta por segundo y 20 hacia atrás en tela de ensayo para frote blanca y se evaluó según la escala de manchado o transferencia cromática.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Grado de sustitución

El contenido de celulosa del bagazo de la caña de azúcar fue alto comparado con la bibliografía[32], con un porcentaje de celulosa de 42%. Respecto al rendimiento de la sustitución fue menor, con un valor 70% comparado con el rendimiento de Li, Jing, et al [25] que obtuvo un valor de 78% (DS=2.8).

Con respecto al grado de sustitución se hicieron 3 titulaciones de acuerdo a Rodrigues Filho, 2008 [24] , como se puede ver en la sustitución de la ecuación (1) el porcentaje de grupos acetilo dio igual a 38,7%, y sustituyendo en la ecuación de grado de sustitución ecuación (2) se obtuvo un grado de sustitución igual a 2.345, el cual se encuentra en el rango de 2.2 y 2.7 correspondiente a solubilidad en acetona, según Heinze 2001[37].

$$V_{bi} = 5ml$$

$$\chi V_{bt} = 8,6 ml$$

$$\mu_b = 0,25M$$

$$V_a = 10ml$$

$$\mu_a = 0,25M$$

$$m_{CA} = 100$$

$$\%GA = \frac{((V_{bi}+V_{bt})*\mu_b - V_a*\mu_a)*43*100}{m_{CA}} \quad (1)$$

$$\%GA = \frac{((5ml + 8,6ml) * 0,25M - 10ml * 0,25M) * 43mg * 100}{100mg}$$
$$\%GA = 38,7\%$$

$$n = \frac{3.86*\%GA}{102.4-\%GA} \quad (2)$$

$$n = \frac{3.86 * 38,7\%}{102.4 - 38,7\%}$$

$$n = 2.345$$

4.2. Bandas atribuidas a los Espectros de Infrarrojo

En la figura 15, se muestra el seguimiento de las reacciones químicas por medio de la espectroscopia infrarroja por el método ATR, desde la purificación del bagazo de la caña de azúcar (BP) (espectro con línea verde) en la parte inferior de la gráfica, hasta el textil de nanofibras de celulosa con tinte negro reactivo (NCT) (espectro con línea azul) en la parte superior de la gráfica.

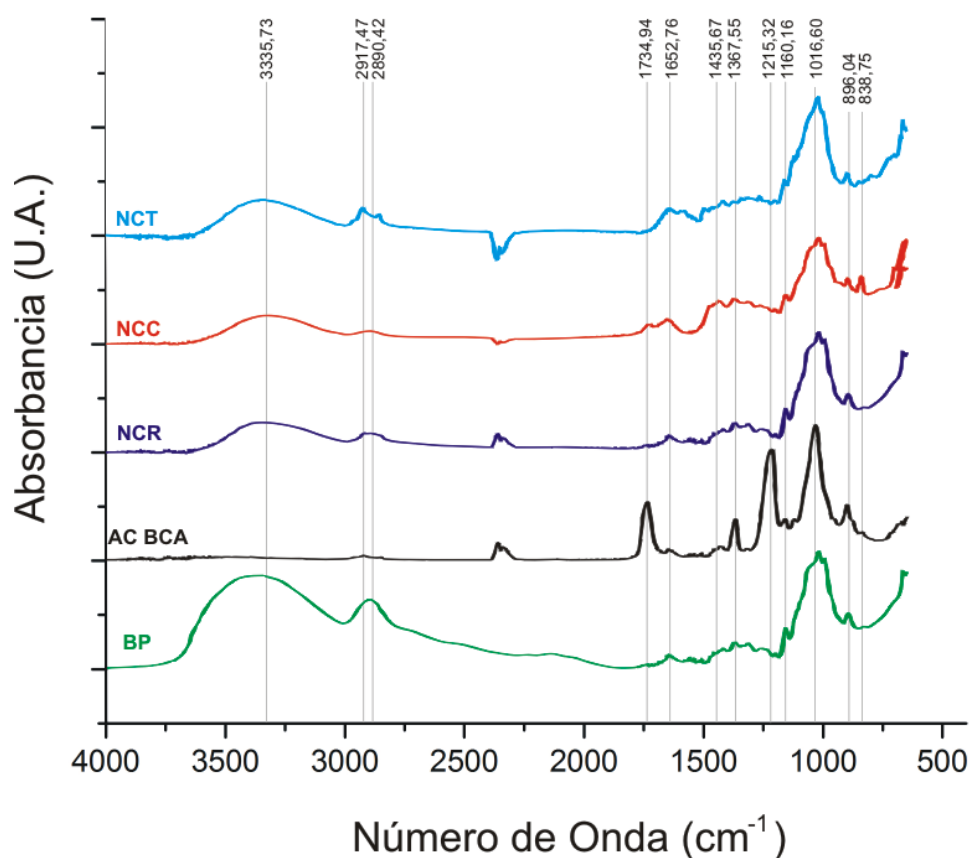


Figura 15. Espectro de infrarrojo de Celulosa desde la purificación hasta el textil final con tinte.

En la tabla 6, se resumen las bandas de absorción característicos identificados de las muestras mencionadas. En los espectros de infrarrojo se observa del BP (línea verde) la aparición de una banda fuerte y ancha en $3335,73 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al estiramiento de enlaces O-H, sobre los $2917,47 \text{ cm}^{-1}$ aparece una banda pequeña correspondiente a la tensión C-H, también se puede observar sobre los $1160,16$ y $1016,60 \text{ cm}^{-1}$ bandas correspondientes a tensión de grupos funcionales C-O. Comparando con el espectro FTIR de la celulosa pura [87] se encontró que existe coincidencia en todas las bandas de los grupos funcionales. Por tanto, se evidencia que al final del primer proceso de tratamiento de la caña de azúcar, efectivamente se obtuvo celulosa con alto grado de purificación.

El espectro infrarrojo correspondiente al acetato de celulosa AC (línea negra) proveniente del BCA, presenta unas bandas vibracionales características de acetato de celulosa [24] atribuidos a las vibraciones del grupo acetato C=O a $1734,94 \text{ cm}^{-1}$, C-CH₃ en $1367,55 \text{ cm}^{-1}$ y C-O-C a $1215,32 \text{ cm}^{-1}$ y el pico fuerte que existía en el espectro de celulosa pura sobre $3335,73 \text{ cm}^{-1}$ ha desaparecido, esto debido a que los grupos O-H son sustituidos por grupos acetato. El espectro correspondiente a las nanofibras NCR (línea azul) presentan las mismas bandas de vibración de la celulosa pura (línea verde), esto indica que el proceso de regeneración de la celulosa fue exitosa.

Las NCC (línea roja) presentan dos bandas nuevas una sobre $1435,67\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la tensión del grupo funcional C-N del cationizante CHPTAC y se observa otra banda sobre $838,75\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a un estiramiento del anillo epoxi del mismo. Estos resultados indican que la reacción ha convertido con éxito la celulosa regenerada en celulosa catiónica, lo que indica el mejoramiento de la funcionalidad y por esta razón una mayor disponibilidad a los enlaces covalentes de los colorantes reactivos.

Comparando las bandas de la NCT (línea azul) con la del NCC (línea roja), se evidenció la no existencia de las bandas esperadas de FTIR características del tinte reactivo negro, pero tanto el espectro de las NCC que mostraba la funcionalización de las fibras y la observación física del color negro de las nanofibras indicaron la existencia de una reacción entre la celulosa cationizada y el colorante reactivo negro. Se concluyó que la no identificación en las bandas de vibración fue debido a la pequeña proporción de colorante en la masa de las nanofibras que no superaron los microgramos[7]. Del análisis del FTIR en general se determinó que cada tratamiento realizado generó un cambio químico significativo en el material.

Tabla 6. Resumen de grupos funcionales de los espectros de FTIR.

Grupo Funcional	Número de onda (cm^{-1})	Grupo Funcional	Número de onda (cm^{-1})
O-H (estiramiento)	3335,73	C-CH ₃	1367,55
C-H (tension)	2917,47 - 2890,42	C-O-C (alargamiento asimétrico)	1215,32
C=O (estiramiento)	1734,94	C-O (tension)	1160,16 - 1016,60
Agua Adsorbida (Flexion)	1652,76	C ₁ -H	896,04
C-N	1435,67	estiramiento del anillo epoxi de CHPTAC	838,75

4.3. Análisis de Morfología y Diámetros

Las micrografías observadas en SEM, muestran características generales como diámetros, porosidad, morfologías y fisuras entre otras. La tabla 7 resume los diámetros de las nanofibras (NAC) resultado del tratamiento de datos en el programa ImageJ.

Tabla 7. Resultados diámetros de los tratamientos

	Tratamiento 1 (a y b)	Tratamiento 2 (c y d)	Tratamiento 3 (e y f)	Tratamiento 4 (g y h)
Media	261nm	4452 nm	409 nm	678 nm
Desviación Estándar	123 nm	2999 nm	362 nm	219 nm
Mínimo	156 nm	1781 nm	114 nm	356 nm
Máximo	602 nm	9642 nm	1055 nm	1155 nm

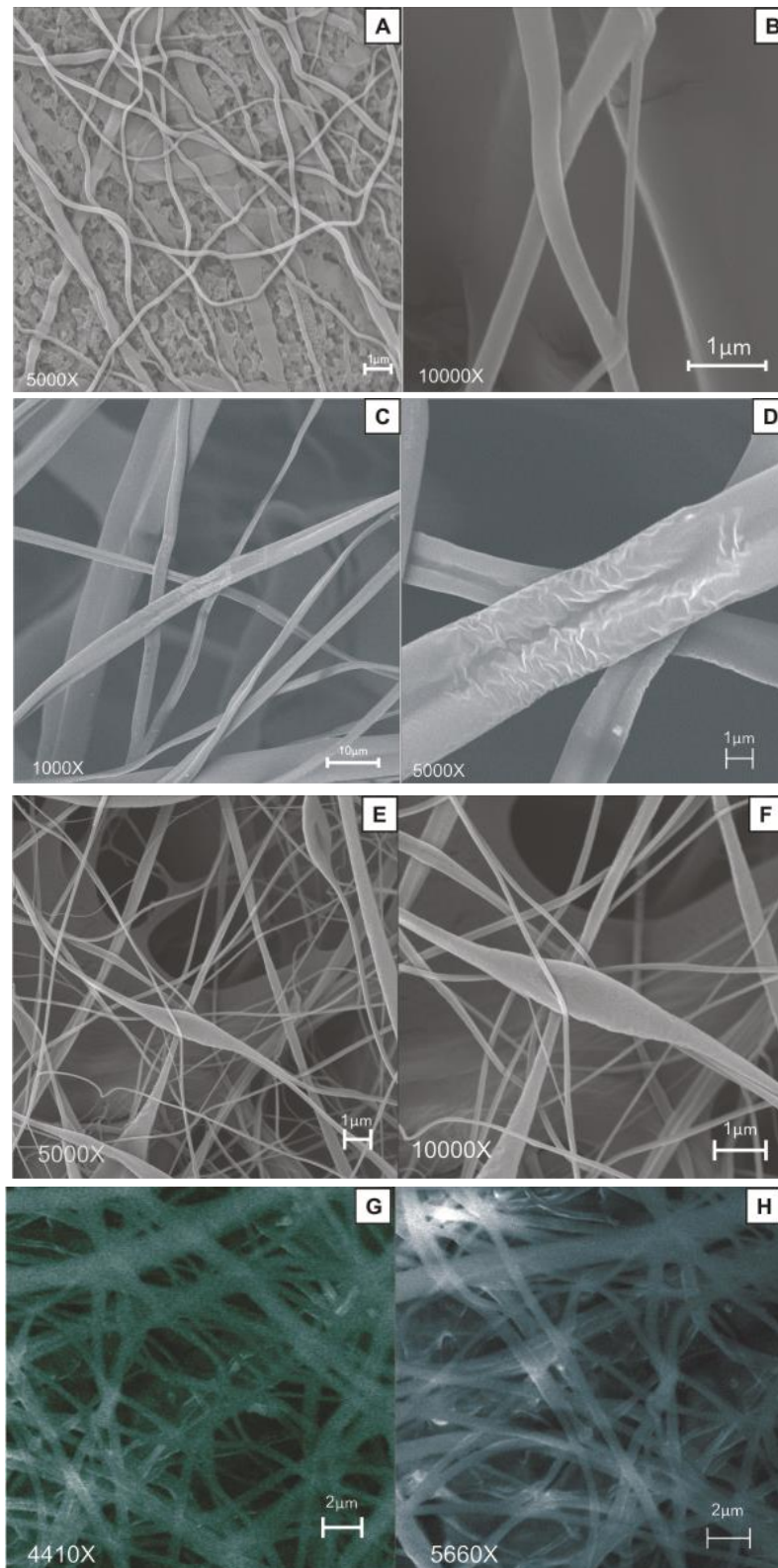


Figura 16. Micrografías en SEM de las nanofibras a diferentes tratamientos tomadas en el IIM-UNAM. Tratamiento 1 (A y B), tratamiento 2 (C y D), tratamiento 3 (E y F), tratamiento 4 tomadas en el INCITEMA-UPTC (G y H)

Tabla 8. Diámetro y porcentaje de porosidad de los tratamientos.

TRATAMIENTO	DIÁMETRO PROMEDIO (nm)	POROSIDAD PROMEDIO (%)
1	261 +/- 123	35,553
2	4452 +/- 2999	29,962
3	409 +/- 362	59,305
4	678 +/- 219	20,856

Analizando los resultados de la medición de diámetros de los tratamientos (tabla 8), se determinó que con el tratamiento 1, el cual corresponde a nanofibras obtenidas del bagazo de caña de azúcar, se obtuvieron las nanofibras más delgadas (261 nm) y con menor desviación estándar (123 nm), la cual fue obtenida con la menor distancia al colector, menor voltaje y menor velocidad de flujo que todos los demás tratamientos (12 cm, 12 KV y 0,3µl/h) respectivamente, esto indicaría que son los parámetros óptimos para obtener nanofibras de diámetros más delgadas y con menor variabilidad (Figura 18). Es de notar que el tratamiento 2 (14 cm, 15 KV y 8 µl/h) y 4 (15 cm, 15 KV y 1 ml/h), también obtenidos a partir de BCA desarrollaron nanofibras de diámetros de 4.452 µm y 678 nm respectivamente, esto indica que un mayor voltaje (3 KV mayor que en el tratamiento 1) genera una mayor fuerza eléctrica que al jalar la solución, la envía rápidamente hasta el colector y no se alcanza a adelgazar suficientemente, lo cual corresponde a lo descrito en el artículo de Sánchez et al., 2013[46] y aun aumentando las distancias al colector de 2 y 3 cm, no son suficiente para disminuir su diámetro.

Comparando las nanofibras obtenidas también a partir de BCA de los tratamientos 2 y 4, presentan parámetros similares y la única diferencia significativa fue el caudal de inyección, porque a 1 ml/h en el tratamiento 4 las fibras llegaron al colector de manera continua y se adelgazaron en el viaje hasta el colector, mientras que a 8 µl/h (tratamiento 2) con el alto voltaje se observó que de la aguja la solución salió en forma de gotas y al alcanzar el colector formaron fibras muy gruesas, además la mayor distancia al colector del tratamiento 4 no fue suficiente para generar nanofibras más delgadas.

Con el tratamiento 3 (15 cm, 15 KV y 90 µl/h) se obtuvieron diámetros más altos (409 nm) comparados con el tratamiento 1, esto se explica porque presenta un voltaje mayor y por lo descrito anteriormente se generan fibras más gruesas. Además, al comparar el tratamiento 3 con el tratamiento 4, la única diferencia en cuanto a los parámetros es la velocidad de flujo, que al ser menor la del tratamiento 3 (90µl/h) respecto al tratamiento 4 (1ml/h) da como resultado nanofibras más delgadas.

Respecto a la morfología (ver figura 17), se puede apreciar en la figura 18 que el tratamiento 1 de nanofibras a partir de BCA (A y B), las condiciones fueron óptimas para crear fibras

homogéneas, lisas, sin uniones entre fibras y sin defectos observables en cada fibra, ya que su desviación estándar no es muy grande (123 nm) comparado con los demás tratamientos.

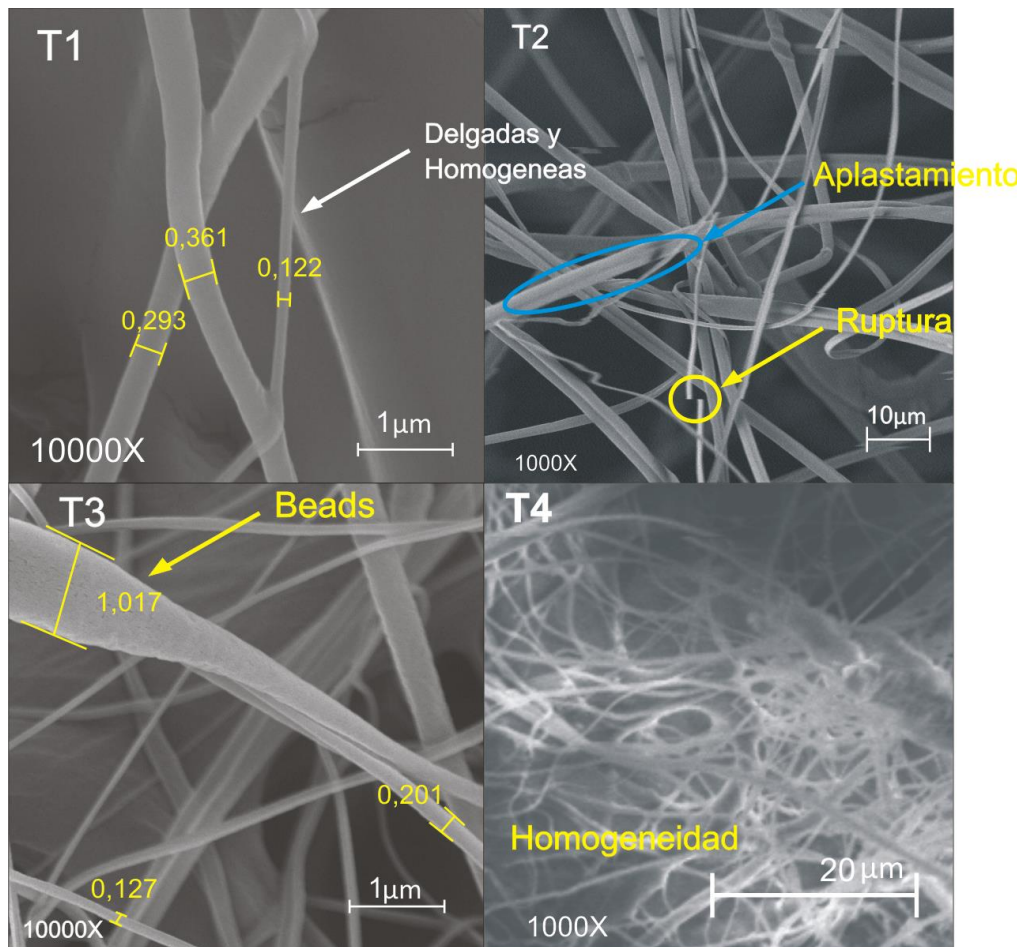


Figura 17. Morfología y características de los tratamientos 1 al 4

Observando la figura 16 y 17; el tratamiento 2 (C y D) se observan nanofibras aplastadas, con rugosidad y unidas con otras fibras esto causado por el voltaje alto que aumenta la velocidad de las fibras hacia el plato colector, por lo cual no permite la total evaporación de disolvente, y al chocar las nanofibras contra el colector se aplastan. El tratamiento 3 (E y F); que es el tratamiento con Acetato de Celulosa de Aldrich, presenta unos beads, collares o gotas, que comparado con el tratamiento 4 (G y H) no se obtuvieron, esto se explica por un lado porque el porcentaje de grupos acetilo es mayor en el acetato de celulosa aldrich (39,8%) que el obtenido a partir del BCA (38,7%) puede haber alguna diferencia en la conductividad de la solución que provocaría los defectos. Por otra parte, se observó que a una velocidad de flujo en el tratamiento 3 de 90 μl/h, no da la continuidad necesaria para formar fibras continuas sino gotas, que son los que forman los beads en la membrana.

Al observar la porosidad medida en cada membrana se determinó que las obtenidas a partir de AC BCA presentaron porosidad entre 20.9% y 35.6%, las cuales son bajas comparadas con las membranas obtenidas a partir del AC de aldrich; lo cual indicaría que las membranas de

nanofibras de BCA podrían ser más impermeables que las de aldrich y por tanto se podrían usar para filtros más finos. Por otra parte, al tener menor porosidad, se tiene una mayor densidad de fibras por unidad de área y al ser las nanofibras de la misma composición en los tratamientos 1, 2 y 4, se podría considerar que alcanzarían una mayor resistencia a la tensión [88].

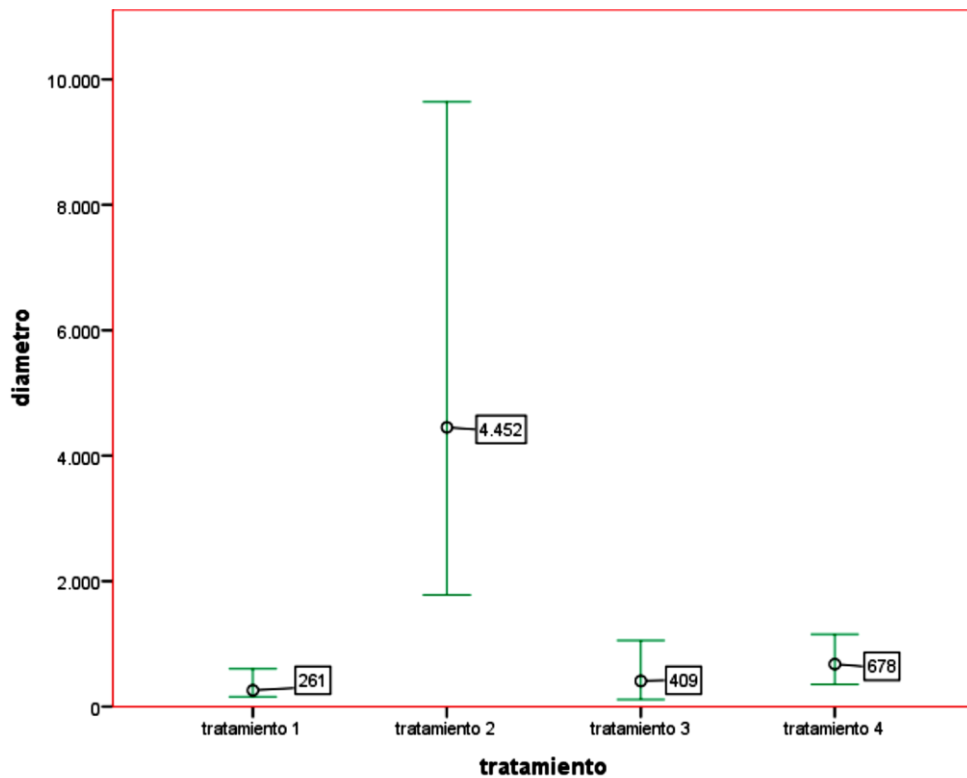


Figura 18. Máximos y Mínimos de los tratamientos diámetro en nanómetros (nm)

La figura 18 muestra los máximos y mínimos de cada uno de los tratamientos en el cual se ve reflejada la desproporción que existe del tratamiento 2, y la homogeneidad que existe en el tratamiento 1.

4.4. Cristalinidad

La figura 19, muestra los difractogramas correspondientes a Nanofibras de Acetato de Celulosa NAC del BCA y NCR. Para el DRX de NAC, se observan claramente dos picos reportados en la tabla 9; uno a un ángulo 2° de 15,904 con una intensidad del 100%; y otra con un ángulo 2° de 22,324 con una intensidad de 87,0%; esto indica el área amorfa y cristalina respectivamente [23].

% área cristalina= 6,6%

% área amorfa= 93,4%

Tabla 9. Resultados DRX de NAC

Angulo 2^o	Distancia Interplanar (Å)	Intensidad Cuenta	Intensidad (%)
15,904	5,56809	2075	100
22,324	3,97923	1806	87

Para el DRX de NCR, se observan 9 picos descritos es la tabla 10.

Tabla 10. Resultados DRX de NCR

Angulo 2^o	Distancia Interplanar (Å)	Intensidad Cuenta	Intensidad (%)
8,683	10,17582	106	37
11,640	7,59610	162	56,5
14,911	5,93667	223	78
17,402	5,09192	286	100
21,706	4,09065	282	96,6
24,611	3,61439	85,9	30
28,469	3,13267	36,6	12,8
37,411	2,40188	27,7	9,7
43,662	2,07142	17,8	6,2

% área cristalina= 32,5%

% área amorfa= 67,5 %

Como se puede observar el porcentaje de cristalinidad es mayor en el de NCR, debido a las características químicas del material, ya que no maneja grupos funcionales acetato, sino grupos funcionales O-H en la celulosa; los cuales forman dos tipos de enlace; el primero es el enlace β 1-4 glucosídico de la celulosa, y otros enlaces intramoleculares-intermoleculares que le dan mayor estabilidad a la molécula por lo tanto aumenta la cristalinidad. Los tratamientos químicos y de procesamiento a la que fueron sometidas las fibras de celulosa resultaron en cambios en los patrones de DRX (Figura 19)[89].

El porcentaje de cristalinidad calculada a partir de las áreas bajo los picos y la región amorfa en los gráficos eran 6,6% de cristalinidad para las NAC del BCA, y de 32,5% de las NCR del BCA. Los puentes de hidrógeno entre moléculas de celulosa están dispuestos en un sistema regular y ordenado, dando a las propiedades cristalinas de celulosa. Mediante estudios de rayos X se determinó las estructuras de dichas celdas; se estableció que los segmentos de las cadenas de la celulosa y el Nylon 6 están empaquetados dentro de los cristales de igual forma que en la celda unitaria monoclinica [90].

El aumento en el número de regiones de cristalinidad aumenta la rigidez de la celulosa. Es decir, a mayor cristalinidad en las fibras de celulosa tratadas químicamente se asocia con una mayor resistencia a la tracción de las fibras[5]. Ma, W., et al [91] demuestra que los

diagramas de rayos X de celulosa y celulosa cationizada son casi lo mismo con picos de difracción típicos de la celulosa.

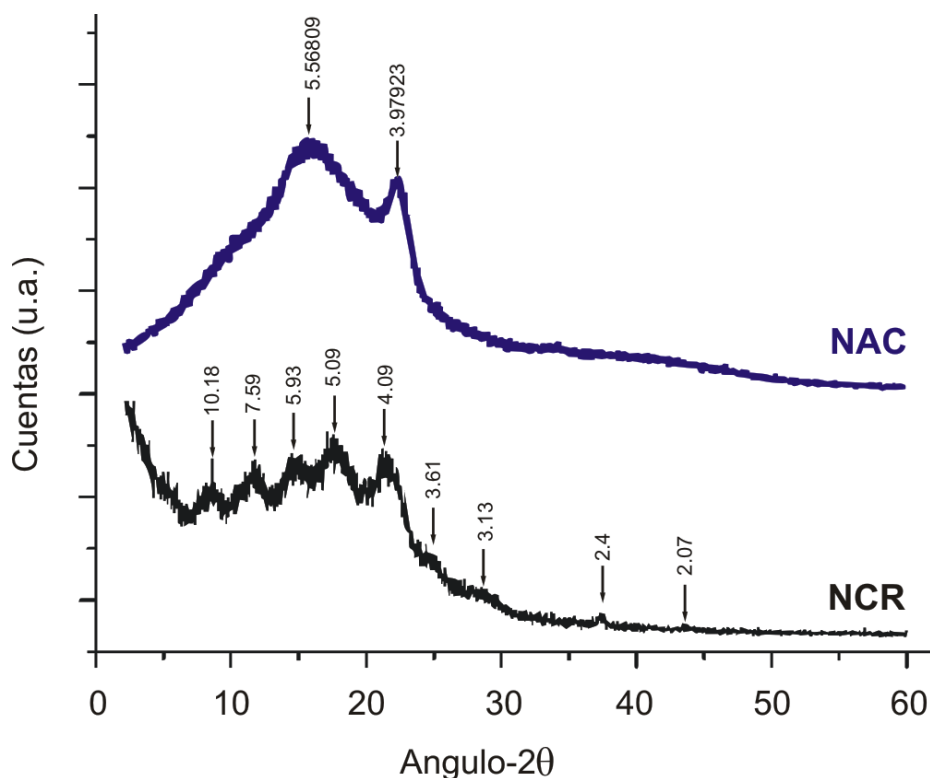


Figura 19. DRX NAC y DRX NCR

4.5. Análisis Termogravimétrico

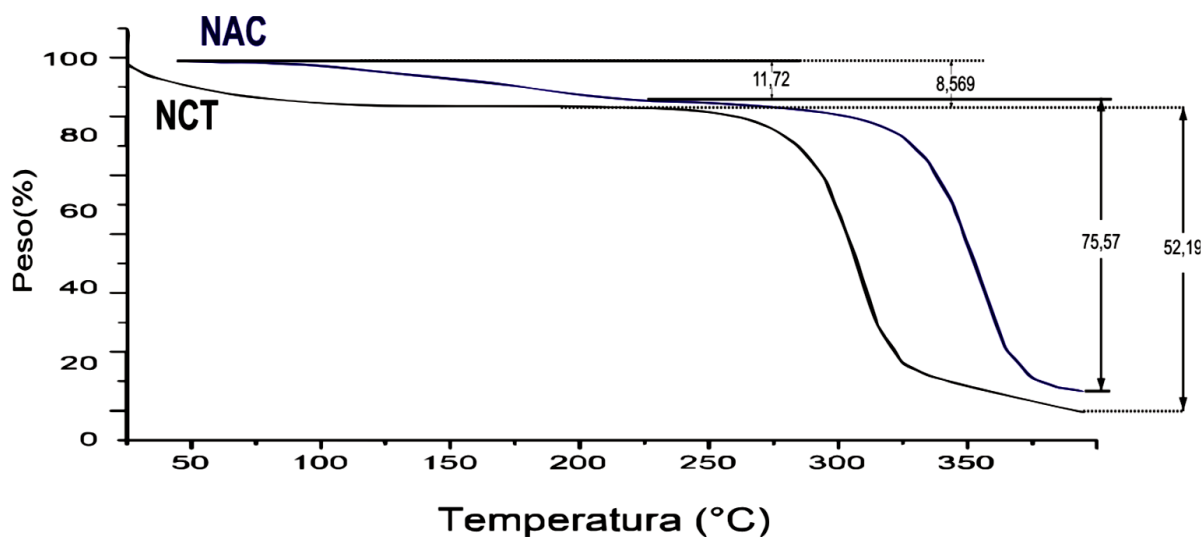


Figura 20. Termogramas de NAC y NCT

La figura 20 muestra el comportamiento de pérdida de peso de las NAC y NCT; para las NAC, se observa que hay una pérdida de peso hasta los 225°C, esto por motivo de la

evaporación de solvente remanente y humedad con un porcentaje de 11,72%, luego se observa estabilidad en el peso, hasta que llega a los 272,79°C donde se evidencia que empieza a degradarse el material, con un máximo de pérdida en 355,42°C.

Para el caso de las NCT, se observa una pérdida hasta los 120°C, esto indica la pérdida de humedad en las nanofibras en una cantidad de 8,569% del peso total; la pérdida puede ser menor a la de las NAC (11,72%), debido a que el tener una porosidad menor (20,856%) de las NCT, no permite una mayor adsorción de agua en la estructura porosa; luego se observa una uniformidad en la temperatura que solo hasta 235,98°C donde se observa que comienza un decaimiento debido a la degradación de las NCT, con un máximo de degradación en 308,71°C.

4.6. Análisis de las transiciones de calor en DSC

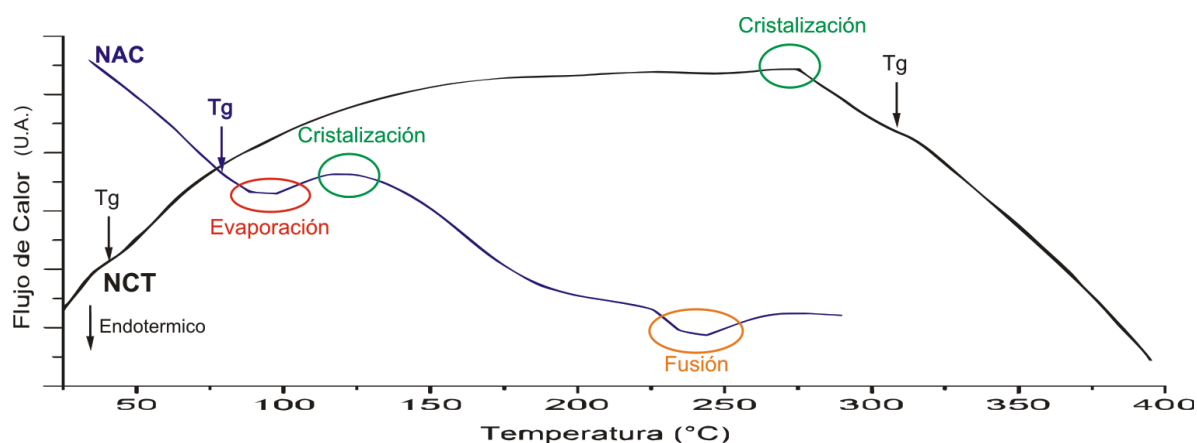


Figura 21. DSC de NAC y NCT

De la figura 21, las NAC del BCA se pueden observar dos picos endotérmicos y uno exotérmico, es decir, las transiciones de calor que sufre el polímero. En el primer evento térmico se encuentra la temperatura de transición vítrea de las NAC a 52,07°C, seguido por un pico endotérmico a 75,68 °C atribuida a la energía necesaria para evaporar sustancias volátiles y humedad; sobre los 104,93°C se evidencia un pico exotérmico debido a una agrupación del acetato de celulosa correspondiente a una cristalización, para terminar el comportamiento de este diagrama calorimétrico, se encuentra una endoterma a 237,30°C que se explica como la temperatura de fusión. Comparando este diagrama con el de moléculas de triacetato de celulosa obtenida por Rodrigues Filho, 2000 [23], se observan también las mismas variaciones de calor, con algunas excepciones, estas son debidas a que el grado de sustitución de grupos acetilo es diferente ya que él trabaja con grado de sustitución igual a 2,69 y el de este acetato de celulosa es igual a 2,345.

Por el contrario las NCT, muestra un comportamiento exotérmico, se evidencian dos temperaturas de transición vítrea (Tg) una sobre 45,84 y la otra en 315,54°C, no hay evidencia de una temperatura de evaporación, esto debido a que la energía necesaria para la evaporación

no es muy grande, ya que el TGA mostró que si hubo una evaporación. Se observa un pico exotérmico a una temperatura de 273,75°C el cual se atribuye a una cristalización de las NCT, a esa temperatura (273,75°C) ya se había empezado a degradar el material como lo demuestra el TGA (figura 20), por lo cual se establece que hubo probablemente rupturas de enlace, esta pudo ser el del colorante y el CHPTAC la transición térmica (T_g) en 315,54°C puede probar que hay una deformación, y pérdida de densidad y se termina de degradar el material que probablemente sea celulosa que tiene una temperatura de descomposición más alta [92]. Si es mayor el valor T_g de las nanofibras de celulosa, probablemente sea debido a la reorganización de las nanofibras en estructuras tubulares de mayor tamaño; un aumento en T_g puede también atribuirse al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas [89].

4.7. Medición de Color

Se evaluó el efecto del tinte con sal y sin sal en la coloración de la celulosa, observando los datos colorimétricos del colorante cloro reactivo negro. La tabla 11 junto con la figura 22 muestra que el valor L^* (Luminosidad) es más bajo en las NCT con sal, esto indica que esta muestra es más oscura. También hubo cambios en enrojecimiento-verdor (a^*), amarillez-azulado (b^*), croma (C^*) y el tono (h); mostrando una tendencia de las NCT hacia los colores más oscuros; mostrando como resultado que las NCT sin sal tiende hacia los colores más oscuros, pero tiene una mayor luminosidad. En cuanto al croma no es muy variante, y el tono es mucho mayor el de NCT con sal.

Se destaca que el color de la membrana es profundo porque en el plano cartesiano se observa el punto abajo hacia la derecha (\searrow), que agruparía a los colores con claridad decreciente ($L^* \downarrow$) [56].

Tabla 11. Medición de Color escala CIE $L^*a^*b^*$

CI Reactivo	Tejido	L^*	a^*	b^*	C^*	h^*
Negro	NCT sin sal	23,35	3,81	-1,53	4,1	338,07
	NCT con sal	22,84	4,19	-0,22	4,2	356,99

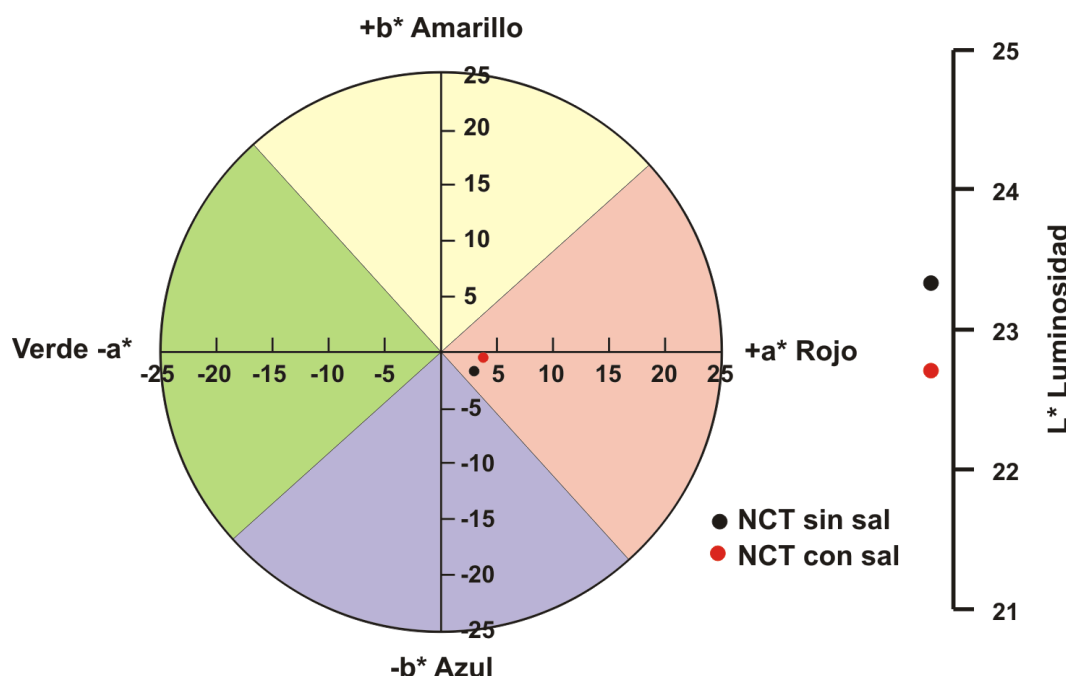


Figura 22. Medición de color en el software EasyMatch QC

4.8. Fijación de color según Norma NTC-786



Figura 23. Prueba de fijación de color.

Según la figura 23, las NCT con sal, muestra un cambio de color en la tela blanca; según la norma NTC-786 y la escala colorimétrica se presentan los resultados en la tabla 12 en la cual se observa que el proceso de cationización hace más efectiva la fijación color en seco.

Tabla 12. Fijación de color según norma NTC-786

Fijación	Transferencia cromática
NCT sin sal	5
NCT con sal	4-5

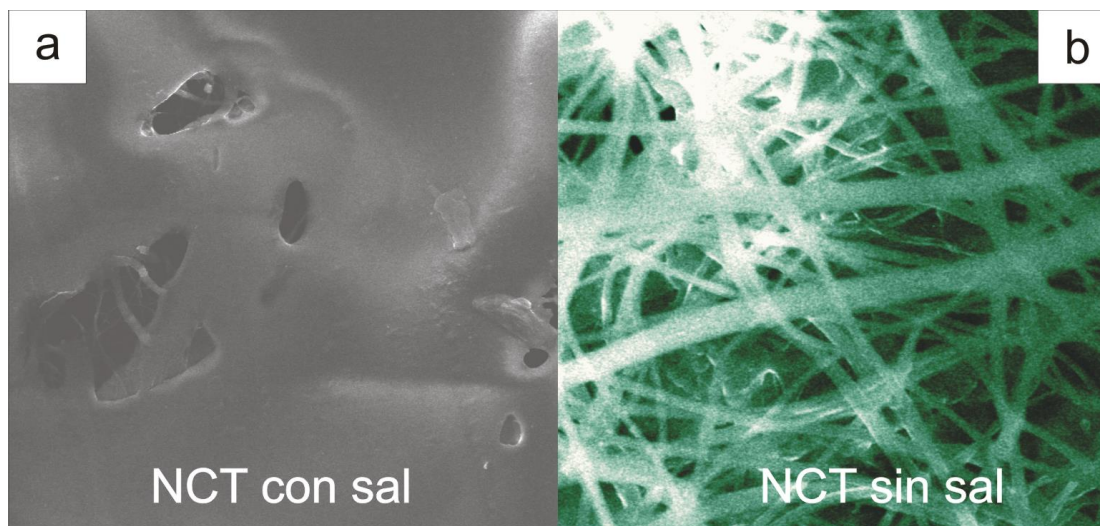


Figura 24. SEM de NCT con sal (a) y NCT sin sal (b)

Como se puede observar al teñir las fibras con sal (a) no hubo formación de enlaces covalentes entre el colorante y las fibras de celulosa por eso la fijación de color no es efectiva, observando taponamiento de las fibras como se observa en la figura 24; mientras que con el proceso de cationización (b) siguen observándose las fibras, lo que demuestra la fijación del tinte.

CONCLUSIONES

1. El desarrollo experimental aplicado llevó a confirmar las reacciones químicas, las condiciones de electrohilado y de fijación de color para las membranas de nanofibras con colorante reactivo, considerando como insumo principal la celulosa del bagazo de la caña de azúcar. Lo anterior se verificó por técnicas como microscopía electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría.
2. La espectroscopia infrarroja indicó cambios característicos de la secuencia de reacciones hasta llegar a la obtención de la membrana con color.
3. Un aporte fundamental del trabajo experimental fue la obtención de membranas constituida por nanofibras de celulosa con diámetros promedio de 261 ± 123 nm, para lo cual se determinaron los parámetros de electrohilado de 12 KV, 12 cm de distancia entre la aguja y el colector y un flujo de 0,3 μ l/h.
4. Otra contribución importante del trabajo fue la determinación de las propiedades de las nanofibras respecto a la estructura cristalina, el DRX reportó un porcentaje de cristalinidad de 32,5% de las nanofibras de celulosa regenerada, por lo cual el producto final también tiene una cristalinidad parecida según literatura, esta presencia de cristalinidad podría llevar a considerar que estas nanofibras presentarían mayor resistencia a la tracción.
5. Se logró determinar la estabilidad del material mediante las pruebas de TGA y DSC. El TGA muestra que la temperatura de degradación de las nanofibras de celulosa cationizada con color negro reactivo es de 235,98 °C y el DSC por el contrario muestra que hubo una reorganización en las nanofibras justo antes de la degradación total de la muestra. Lo que se concluye que a tan altas temperaturas el material deja de ser funcional, la cual es superior a las temperaturas de ambiente que son las usualmente usadas en un textil.
6. Se encontró que no hay variación del color en las nanofibras con tinte sin sal, y las nanofibras tinturadas con sal las NTC con sal muestran un color más oscuro que las NTC sin sal. Sin embargo, las dos muestras tienden hacia los colores profundos. Respecto a la fijación del color, se determinó que es mucho mayor en seco cuando hay una reacción entre la celulosa cationizada y el colorante reactivo negro según norma NTC-786, lo cual se logró observar mediante SEM, en los cuales se observa la diferencia de fijación del tinte.

RECOMENDACIONES

1. Hacer pruebas mecánicas a las membranas para seguir evaluando su aplicación en textiles, como resistencia a la tensión, módulo de Young a las membranas obtenidas en el proceso experimental.
2. Hacer otros estudios en cuanto a fijación de color por lavado, biodegradabilidad del material, para seguir evaluando su posible aplicación.
3. Estudiar otro tipo de reacción después de la cationización, para dar otro aporte a las fibras tales como, propiedades antibacterianas, o alguna reacción que de otro tipo de funcionalidad a las fibras celulósicas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Azizi Samir, M.A.S., F. Alloin, and A. Dufresne, *Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field*. Biomacromolecules, 2005. 6(2): p. 612-626.
2. Simon, J., et al., *Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose*. Polymer Degradation and Stability, 1998. 59(1-3): p. 107-115.
3. Walford, S. *Sugarcane bagasse: how easy is it to measure its constituents?* in *Proceedings of the Annual Congress-South African Sugar Technologists' Association*. 2008. South African Sugar Technologists' Association.
4. Awal, A., S.B. Ghosh, and M. Sain, *Development and morphological characterization of wood pulp reinforced biocomposite fibers*. Journal of Materials Science, 2009. 44(11): p. 2876-2881.
5. Alemdar, A. and M. Sain, *Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties*. Composites Science and Technology, 2008. 68(2): p. 557-565.
6. Nishino, T., I. Matsuda, and K. Hirao, *All-Cellulose Composite*. Macromolecules, 2004. 37(20): p. 7683-7687.
7. Khatri, Z., et al., *Cationic-cellulose nanofibers: Preparation and dyeability with anionic reactive dyes for apparel application*. Carbohydrate Polymers, 2013. 91(1): p. 434-443.
8. Xie, K., A. Hou, and X. Wang, *Dyeing and diffusion properties of modified novel cellulose with triazine derivatives containing cationic and anionic groups*. Carbohydrate Polymers, 2008. 72(4): p. 646-651.
9. Wang, H. and D.M. Lewis, *Chemical modification of cotton to improve fibre dyeability*. Coloration Technology, 2002. 118(4): p. 159-168.
10. Ma, W., et al., *Pretreatment of cotton with poly(vinylamine chloride) for salt-free dyeing with reactive dyes*. Coloration Technology, 2005. 121(4): p. 193-197.
11. Xie, K., H. Liu, and X. Wang, *Surface modification of cellulose with triazine derivative to improve printability with reactive dyes*. Carbohydrate Polymers, 2009. 78(3): p. 538-542.
12. Zhang, F., et al., *HBP-NH₂ grafted cotton fiber: Preparation and salt-free dyeing properties*. Carbohydrate Polymers, 2008. 74(2): p. 250-256.
13. Zhang, M., et al., *Synthesis of cationic hydrolyzed starch with high DS by dry process and use in salt-free dyeing*. Carbohydrate Polymers, 2007. 69(1): p. 123-129.
14. Zhang, S., et al., *Continuous dyeing of cationised cotton with reactive dyes*. Coloration Technology, 2005. 121(4): p. 183-186.
15. Song, Y., et al., *Flocculation properties and antimicrobial activities of quaternized celluloses synthesized in NaOH/Urea aqueous solution*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010. 49(3): p. 1242-1246.
16. You, J., et al., *Rheological study of physical cross-linked quaternized cellulose hydrogels induced by β -glycerophosphate*. Langmuir, 2012. 28(11): p. 4965-4973.
17. Song, Y., et al., *Effect of molecular weight and degree of substitution of quaternized cellulose on the efficiency of gene transfection*. Bioconjugate Chemistry, 2010. 21(7): p. 1271-1279.
18. Sun, J.X., et al., *Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse*. Polymer Degradation and Stability, 2004. 84(2): p. 331-339.
19. Pandey, A., et al., *Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse*. Bioresource Technology, 2000. 74(1): p. 69-80.
20. Klemm, D., et al., *Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. 50(24): p. 5438-5466.
21. Bhardwaj, N. and S.C. Kundu, *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*. Biotechnology Advances, 2010. 28(3): p. 325-347.

22. Cerqueira, D.A., G.R. Filho, and C.d.S. Meireles, *Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation*. Carbohydrate Polymers, 2007. 69(3): p. 579-582.
23. Rodrigues Filho, G., et al., *Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse*. Journal of Membrane Science, 2000. 177(1): p. 225-231.
24. Rodrigues Filho, G., et al., *Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper*. Carbohydrate Polymers, 2008. 73(1): p. 74-82.
25. Li, J., et al., *Microwave-assisted solvent-free acetylation of cellulose with acetic anhydride in the presence of iodine as a catalyst*. Molecules, 2009. 14(9): p. 3551-3566.
26. Awal, A., M. Sain, and M. Chowdhury, *Preparation of cellulose-based nano-composite fibers by electrospinning and understanding the effect of processing parameters*. Composites Part B: Engineering, 2011. 42(5): p. 1220-1225.
27. Reddy, N. and Y. Yang, *Preparation and Characterization of Long Natural Cellulose Fibers from Wheat Straw*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007. 55(21): p. 8570-8575.
28. Li, J., et al., *Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization*. Carbohydrate Polymers, 2012. 90(4): p. 1609-1613.
29. Ferrer, A., et al., *Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper*. Bioresource Technology, 2012. 125(0): p. 249-255.
30. Mondragon, G., et al., *A common strategy to extracting cellulose nanoentities from different plants*. Industrial Crops and Products, 2014. 55(0): p. 140-148.
31. Escalante, H., et al., *Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia*. Bucaramanga, Colombia. Ediciones Universidad Industrial de Santander, 2011.
32. Bon, E.P. and M.A. Ferrara, *Bioethanol production via enzymatic hydrolysis of cellulosic biomass*. The Role of Agricultural Biotechnologies for Production of Bioenergy in Developing Countries. FAO. Available via <http://www.fao.org/biotech/seminaroct2007.htm>. Cited, 2007. 12.
33. Paturau, J.M., *By-products of the cane sugar industry. An introduction to their industrial utilization* 1989: Elsevier Science Publishers BV.
34. Montonna, R.E., *Cellulose and Cellulose Derivatives. Edited by Emil Ott*. The Journal of Physical Chemistry, 1945. 49(1): p. 43-43.
35. Gray, H.L. and C.J. Staud, *Recent Advances in Cellulose and Starch Chemistry*. Chemical Reviews, 1928. 4(4): p. 355-373.
36. Mark, H.F., *Encyclopedia of polymer science and technology; Plastics, resins, rubbers, fibers. Vol. 8. Keratin to modacrylic fibers*. 1968.
37. Heinze, T. and T. Liebert, *Unconventional methods in cellulose functionalization*. Progress in Polymer Science, 2001. 26(9): p. 1689-1762.
38. Teo, W.E. and S. Ramakrishna, *A review on electrospinning design and nanofibre assemblies*. Nanotechnology, 2006. 17(14): p. R89.
39. Tong, H.-W., X. Zhang, and M. Wang, *A new nanofiber fabrication technique based on coaxial electrospinning*. Materials Letters, 2012. 66(1): p. 257-260.
40. Li, W.J., et al., *Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering*. Journal of biomedical materials research, 2002. 60(4): p. 613-621.
41. Smith, L. and P. Ma, *Nano-fibrous scaffolds for tissue engineering*. Colloids and surfaces B: biointerfaces, 2004. 39(3): p. 125-131.
42. Prabhakaran, M.P., et al., *Electrospun biocomposite nanofibrous patch for cardiac tissue engineering*. Biomedical Materials, 2011. 6(5): p. 055001.
43. Jayaraman, K., et al., *Recent advances in polymer nanofibers*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2004. 4(1-2): p. 52-65.

44. Agarwal, S., J.H. Wendorff, and A. Greiner, *Use of electrospinning technique for biomedical applications*. Polymer, 2008. 49(26): p. 5603-5621.
45. Chew, S., et al., *The role of electrospinning in the emerging field of nanomedicine*. Current pharmaceutical design, 2006. 12(36): p. 4751.
46. Sánchez, L.M.D., L. Rodriguez, and M. López, *Electrospinning: la era de las nanofibras*. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2013. 14(1): p. 10-27.
47. Holme, I., *Dyeing cellulosic fibres*. Textiles Magazine, 2004. 31(2): p. 8-13.
48. Gordon, S. and Y.-I. Hsieh, *Cotton: science and technology* 2006: Woodhead Publishing.
49. Khatri, Z., et al., *Cold pad-batch dyeing of cellulose nanofibers with reactive dyes*. Cellulose, 2014. 21(4): p. 3089-3095.
50. Ahmed, N.S.E., *The use of sodium edate in the dyeing of cotton with reactive dyes*. Dyes and Pigments, 2005. 65(3): p. 221-225.
51. Khatri, A., R. Padhye, and M. White, *The use of trisodium nitrilo triacetate in the pad-steam dyeing of cotton with reactive dyes*. Coloration Technology, 2013. 129(1): p. 76-81.
52. Ali, S., et al., *Integrated desizing-bleaching-reactive dyeing process for cotton towel using glucose oxidase enzyme*. Journal of Cleaner Production, 2014. 66: p. 562-567.
53. Wang, L., et al., *Preparation of cationic cotton with two-bath pad-bake process and its application in salt-free dyeing*. Carbohydrate Polymers, 2009. 78(3): p. 602-608.
54. Lewis, D. and K. McIlroy, *The chemical modification of cellulosic fibres to enhance dyeability*. Review of Progress in Coloration and Related Topics, 1997. 27(1): p. 5-17.
55. Bhuiyan, M.R., A. Shaid, and M. Khan, *Cationization of cotton fiber by chitosan and its dyeing with reactive dye without salt*. Chemical and Materials Engineering, 2014. 2(4): p. 96-100.
56. Montesinos Azorín, R., *Especificación cromática de gamas de colores usados en la industria del calzado*. Trabajo de Investigación. Universidad de Alicante, 2003.
57. Li, M., et al., *Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp*. Carbohydrate Polymers, 2014. 102: p. 136-143.
58. Belgacem, M.N. and A. Gandini, *Monomers, polymers and composites from renewable resources* 2011: Elsevier.
59. Abe, K. and H. Yano, *Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber*. Cellulose, 2009. 16(6): p. 1017-1023.
60. Jonoobi, M., et al., *Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics*. Cellulose, 2010. 17(2): p. 299-307.
61. Alemdar, A. and M. Sain, *Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls*. Bioresource Technology, 2008. 99(6): p. 1664-1671.
62. Rosa, M.F., et al., *Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior*. Carbohydrate Polymers, 2010. 81(1): p. 83-92.
63. Okiyama, A., M. Motoki, and S. Yamanaka, *Bacterial cellulose IV. Application to processed foods*. Food Hydrocolloids, 1993. 6(6): p. 503-511.
64. Villanova, J.C.O., et al., *Pharmaceutical acrylic beads obtained by suspension polymerization containing cellulose nanowhiskers as excipient for drug delivery*. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2011. 42(4): p. 406-415.
65. Bradley, E.L., L. Castle, and Q. Chaudhry, *Applications of nanomaterials in food packaging with a consideration of opportunities for developing countries*. Trends in Food Science & Technology, 2011. 22(11): p. 604-610.
66. Nogi, M., et al., *Optically Transparent Nanofiber Paper*. Advanced Materials, 2009. 21(16): p. 1595-1598.
67. Pääkko, M., et al., *Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels*. Biomacromolecules, 2007. 8(6): p. 1934-1941.

68. Corrêa, A.C., et al., *Cellulose nanofibers from curaua fibers*. Cellulose, 2010. 17(6): p. 1183-1192.
69. Kaushik, A. and M. Singh, *Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization*. Carbohydrate Research, 2011. 346(1): p. 76-85.
70. Nakagaito, A.N. and H. Yano, *Toughness enhancement of cellulose nanocomposites by alkali treatment of the reinforcing cellulose nanofibers*. Cellulose, 2008. 15(2): p. 323-331.
71. Siqueira, G., J. Bras, and A. Dufresne, *Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites*. Biomacromolecules, 2009. 10(2): p. 425-432.
72. Chen, W., et al., *Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process*. Cellulose, 2011. 18(2): p. 433-442.
73. Okutan, N., P. Terzi, and F. Altay, *Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers*. Food Hydrocolloids, 2014. 39: p. 19-26.
74. Abdul Khalil, H.P.S., et al., *Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review*. Carbohydrate Polymers, 2014. 99: p. 649-665.
75. Teixeira, E.d.M., et al., *Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch*. Carbohydrate Polymers, 2009. 78(3): p. 422-431.
76. Montañó-Leyva, B., et al., *Preparation and Characterization of Durum Wheat (Triticum durum) Straw Cellulose Nanofibers by Electrospinning*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011. 59(3): p. 870-875.
77. Stelte, W. and A.R. Sanadi, *Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. 48(24): p. 11211-11219.
78. Kowalczyk, M., et al., *Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011. 42(10): p. 1509-1514.
79. Konwarh, R., N. Karak, and M. Misra, *Electrospun cellulose acetate nanofibers: The present status and gamut of biotechnological applications*. Biotechnology Advances, 2013. 31(4): p. 421-437.
80. Kappe, C.O., *Controlled microwave heating in modern organic synthesis*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. 43(46): p. 6250-6284.
81. Song, Y., et al., *Homogeneous quaternization of cellulose in NaOH/Urea aqueous solutions as gene carriers*. Biomacromolecules, 2008. 9(8): p. 2259-2264.
82. Hauser, P.J., *Reducing pollution and energy requirements in cotton dyeing*. Textile Chemist and Colorist and American Dyestuff Reporter, 2000. 32(6): p. 44-48.
83. Montazer, M., R.M.A. Malek, and A. Rahimi, *Salt free reactive dyeing of cationized cotton*. Fibers and Polymers, 2007. 8(6): p. 608-612.
84. Khatri, A., et al., *A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution*. Journal of Cleaner Production, 2015. 87: p. 50-57.
85. Khatri, Z., et al., *Effect of deacetylation on wicking behavior of co-electrospun cellulose acetate/polyvinyl alcohol nanofibers blend*. Carbohydrate Polymers, 2012. 87(3): p. 2183-2188.
86. Puleo, A.C., D.R. Paul, and S.S. Kelley, *The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate*. Journal of Membrane Science, 1989. 47(3): p. 301-332.
87. Contreras, H.J., et al., *Espectroscopía ATR-FTIR de celulosa: aspecto instrumental y tratamiento matemático de espectros*. e-Gnosis, 2010. 8.
88. Lim, C., E. Tan, and S. Ng, *Effects of crystalline morphology on the tensile properties of electrospun polymer nanofibers*. Applied Physics Letters, 2008. 92(14): p. 141908.

89. Montaña-Leyva, B., et al., *Preparation and Characterization of Durum Wheat (Triticum durum) Straw Cellulose Nanofibers by Electrospinning*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011. 59(3): p. 870-875.
90. Seymour, R.B. and C.E. Carraher, *Introducción a la química de los polímeros* 1995: Reverté.
91. Ma, W., et al., *Salt-free Reactive Dyeing of Betaine-modified Cationic Cotton Fabrics with Enhanced Dye Fixation*. Chinese Journal of Chemical Engineering.
92. Celebi, H. and A. Kurt, *Effects of processing on the properties of chitosan/cellulose nanocrystal films*. Carbohydrate Polymers, 2015. 133: p. 284-293.